

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**SEÇÕES DE CHOQUE DIFERENCIAIS ABSOLUTAS PARA O ESPALHAMENTO
ELÁSTICO DE ELÉTRONS DE ENERGIAS BAIXAS E INTERMEDIÁRIAS POR
MOLÉCULAS POLIATÔMICAS EM FASE GASOSA**

Manoel Gustavo Petrucelli Homem

**SÃO CARLOS
2002**

**SEÇÕES DE CHOQUE DIFERENCIAIS ABSOLUTAS PARA O ESPALHAMENTO
ELÁSTICO DE ELÉTRONS DE ENERGIAS BAIXAS E INTERMEDIÁRIAS POR
MOLÉCULAS POLIATÔMICAS EM FASE GASOSA**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**SEÇÕES DE CHOQUE DIFERENCIAIS ABSOLUTAS PARA O ESPALHAMENTO
ELÁSTICO DE ELÉTRONS DE ENERGIAS BAIXAS E INTERMEDIÁRIAS POR
MOLÉCULAS POLIATÔMICAS EM FASE GASOSA**

Manoel Gustavo Petrucelli Homem

**Tese apresentada ao Departamento de Física da
Universidade Federal de São Carlos como parte
dos requisitos para a obtenção do título de
Doutor em Física na área de concentração em
Física Atômica e Molecular.**

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Ione Iga

**SÃO CARLOS
2002**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

H765sc

Homem, Manoel Gustavo Petrucelli.

Seções de choque diferenciais absolutas para o espalhamento elástico de elétrons de energias baixas e intermediárias por moléculas poliatômicas em fase gasosa / Manoel Gustavo Petrucelli Homem. -- São Carlos : UFSCar, 2008.

129 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2002.

1. Seções de choque. 2. Espalhamento de elétrons. 3. Espalhamento elástico de elétrons. 4. Moléculas poliatômicas. I. Título.

CDD: 539.758 (20^a)

MANOEL GUSTAVO PETRUCELLI HOMEM

**SEÇÕES DE CHOQUE DIFERENCIAIS ABSOLUTAS PARA O ESPALHAMENTO
ELÁSTICO DE ELÉTRONS DE ENERGIAS BAIXAS E INTERMEDIÁRIAS POR
MOLÉCULAS POLIATÔMICAS EM FASE GASOSA**

Tese apresentada à Universidade Federal de São Carlos, como parte dos requisitos para
obtenção do título de Doutor em Física.

Aprovado em 27 de Maio de 2002

BANCA EXAMINADORA

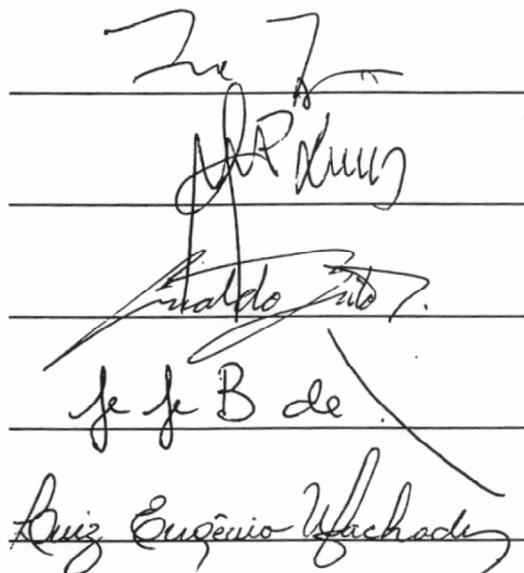
Profª. Dra. Ione Iga
Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)

Prof. Dr. Marco Aurélio Pinheiro Lima
Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)

Prof. Dr. Arnaldo Naves de Brito
Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS)

Prof. Dr. Gerardo Gerson B. de Souza
Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)

Prof. Dr. Luiz Eugênio Machado
Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)



The image shows five horizontal lines, each with a handwritten signature above it. From top to bottom, the signatures are: 1. Ione Iga, 2. Marco Aurélio Pinheiro Lima, 3. Arnaldo Naves de Brito, 4. Gerardo Gerson B. de Souza, and 5. Luiz Eugênio Machado.

À minha mãe, aos meus irmãos e à Carla.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Profa. Dra. Ione Iga pela orientação e pelo inestimável apoio prestado em todos os momentos deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Lee Mu-Tao pelas discussões e sugestões durante a realização do trabalho.

Ao Prof. Dr. George King, da Universidade de Manchester, pelas discussões sobre óptica eletrônica.

Ao programa de Pós-Graduação do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

Ao Departamento de Química e ao Laboratório de Espalhamento de Elétrons da UFSCar onde se realizou o trabalho experimental.

Ao Giovani pelo apoio durante o exame de qualificação e aos amigos do Departamento de Física.

Ao Edilson da oficina mecânica do Departamento de Química pela construção e manutenção de várias partes dos equipamentos utilizados.

Às agências de fomento CNPq e CAPES pelo auxílio financeiro prestado ao Laboratório de Espalhamento de Elétrons nos últimos anos e particularmente à FAPESP pela concessão da bolsa de estudo e pelo financiamento do projeto de pesquisa[#].

[#] Este trabalho foi financiado pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) através dos processos 97/01225-1 (bolsa) e 97/04758-0 (reserva técnica).

RESUMO

Nesta tese apresentamos medidas de seções de choque diferenciais elásticas absolutas (SCDEA) para o espalhamento de elétrons por alvos moleculares em fase gasosa (OCS, CO₂, CH₄, NO, N₂O, CHF₃ e C₂F₆). A maioria das medidas foram realizadas no intervalo angular entre 10° e 130° para energias do elétron incidente entre 50 e 800 eV. O arranjo experimental fez uso da geometria de feixes cruzados em que o feixe de elétrons incide perpendicularmente sobre um feixe gasoso. Para a análise dos elétrons espalhados foi utilizado um analisador de velocidades do tipo campo retardador. A intensidade dos elétrons espalhados foi determinada em função do ângulo de espalhamento e os valores relativos foram convertidos em valores absolutos de seções de choque através da técnica de fluxo relativo. Além disso, parte do trabalho foi dedicado ao desenvolvimento de um espectrômetro de espalhamento de elétrons de baixas energias ($E < 100$ eV) com o intuito de estender a cobertura energética acima mencionada. Uma técnica experimental (defletor magnético) que a princípio permite medidas de intensidades de elétrons espalhados em quase todos os ângulos de espalhamento também foi introduzida nesse novo espectrômetro. Entretanto, a aplicação dessa técnica ainda carece de maior sistematização. Resultados de SCDEA obtidos com o uso do defletor magnético são apresentados para o espalhamento de elétrons de 30 eV para o átomo de argônio até o ângulo de 120°, demonstrando o potencial da técnica para trabalhos futuros. Por outro lado, valores de SCDEA obtidos com o novo espectrômetro de baixas energias são apresentados para a molécula de CHF₃ para energias de 10, 15, 20 e 30 eV até o ângulo de 85°. Em resumo, resultados inéditos de SCDEA são apresentados para diversos alvos moleculares contribuindo para suprir em parte a carência desses dados na literatura. Observa-se bom acordo entre nossos dados e cálculos teóricos recentes que fazem uso de um potencial óptico complexo para a descrição da interação elétron-molécula. Tal fato reforça a importância da inclusão de efeitos de absorção nos modelos teóricos para a correta descrição da dinâmica do espalhamento elástico na região de energias intermediárias.

Palavras-chave: Seções de choque, espalhamento de elétrons, espalhamento elástico, moléculas poliatômicas.

ABSTRACT

In this work we report absolute elastic differential cross sections (DCS) measurements for electron collisions with OCS, CO₂, CH₄, NO, N₂O, CHF₃ e C₂F₆ molecules in gas phase. The measurements cover the angular range from 10° to 130° and energy range between 50-800 eV. Crossed electron beam-molecular beam geometry is applied to measure the relative intensity of the scattered electron as a function of the scattering angle. The scattered electrons are energy-filtered by a retarding-field energy selector. The recorded scattering intensities, as a function of the scattering angle, are converted into absolute elastic DCS's using the relative flow technique. Additionally, this work reports the development of a low energy electron scattering spectrometer ($E < 100$ eV). In this spectrometer a new technique, a magnetic angle-changing device has been constructing to extend the measurements to backward angles (up to 180°). However, the application of this technique needs more systemization. Results of DCS's using the magnetic angle changer are reported only for the argon atom for the energy of 30 eV up to 120°, showing the future prospect of this technique. In the other hand, using the new spectrometer, DCS's data are reported for the CHF₃ molecule for electron energies from 10 to 30 eV up to 85° scattering angle. In summary, several results of absolute differential cross sections for the elastic electron scattering are reported to several molecular targets. The comparison between our measured data and theoretical calculation using an optical potential to represent the electron-molecule interaction as well as other available experimental data in the literature shows good agreement. Our study has shown the significant role played by the absorption effects on the calculated cross sections in the intermediate energy range.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 2.1: Arranjo de gás estático para o estudo de processos de espalhamento de elétrons por alvos em fase gasosa.	24
FIGURA 2.2: Arranjo de feixes cruzados para o estudo de processos de espalhamento de elétrons por alvos em fase gasosa.	26
FIGURA 3.1: Arranjo esquemático do espectrômetro de elétrons de energias intermediárias.	34
FIGURA 3.2: Arranjo esquemático da linha de gás usada para admissão de gás na câmara experimental.	37
FIGURA 3.3: Foto da linha de gás utilizada no EEI: (1) MKS-Baratron; (2) válvula agulha VA; (3a) válvulas VS1 e VS2 para admissão de gás na linha; (3b) válvulas VL e VC para admissão de gás no sistema de vácuo; (4) válvula de bombeamento VB; (5) flange de adaptação da linha de gás no sistema de vácuo.	37
FIGURA 3.4: Curva de corte do analisador de campo retardador (ACR) para elétrons com energia de impacto de 30 eV.	39
FIGURA 3.5: Diagrama de blocos da eletrônica de aquisição de dados.	40
FIGURA 3.6: Arranjo esquemático da câmara de espalhamento de baixas energias.	42
FIGURA 3.7: Foto do espectrômetro de elétrons de baixa energia.	42
FIGURA 3.8: Esquema elétrico do circuito de alimentação do canhão de elétrons de baixas energias.	46
FIGURA 3.9: Esquema do funcionamento do defletor magnético formado por dois pares de bobinas circulares coaxiais.	48
FIGURA 3.10: Distribuições espaciais do feixe de elétrons incidente obtidas com o coletor de Faraday para elétrons com energia de 30 eV; O eixo das ordenadas mostra o ângulo nominal. (a) Medida direta; (b) Medida após uma deflexão de 32° obtida com o defletor magnético.	50
FIGURA 3.11: Resultados de SCDEA para o espalhamento de elétrons de 30 eV por átomos de argônio obtidos com o uso do defletor magnético; (■) nossos resultados; (○) dados experimentais de Williams e Willis ⁵²	51
FIGURA 4.1: Variação da pressão na linha de gás com o tempo de aquisição. (■) N ₂ , $\alpha = 0.00389$; (○) NO, $\alpha = 0.00381$; (—) ajuste pela função 4.4.	54
FIGURA 5.1: SCDEA para a molécula de N ₂ para elétrons incidentes de 500 eV. Nossos resultados normalizados com o uso dos padrões Ne, Ar e Kr são comparados com os resultados de DuBois e Rudd ⁶⁴	61
FIGURA 5.2: SCDEA para a molécula de N ₂ para elétrons incidentes de 500 eV. Nossos resultados normalizados com o uso dos padrões Xe e CH ₄ são comparados com os resultados de Jansen et al. ²⁴ e DuBois e Rudd ⁶⁴	61
FIGURA 5.3: SCDEA para a molécula de CH ₄ para elétrons incidentes de (a) 100 eV e (b) 200 eV; nossos resultados (■) são comparados com os resultados teóricos de Iga et al. ¹⁸ (linha sólida). Mostra-se para comparação em (a) os dados experimentais de Sakae et al. ⁶³ (○) e Boesten e Tanaka ⁵⁶ (▽); em (b) mostra-se os dados de Sakae et al. (○) e Vuskovic em Trajmar ⁷⁰ (△).	64
FIGURA 5.4: SCDEA para a molécula de CH ₄ para elétrons incidentes de (a) 300 eV e (b) 400 eV; nossos resultados (■) são comparados com os resultados teóricos de Iga et al. ¹⁸ (linha sólida). Mostra-se para comparação em (a) os dados experimentais de Sakae et al. ⁶³ (○).	65
FIGURA 5.5: SCDEA para a molécula de CH ₄ para elétrons incidentes de 500 eV; nossos resultados (■) são comparados com os resultados teóricos de Iga et al. ¹⁸ (linha sólida) e com os dados experimentais de Sakae et al. ⁶³ (○).	66

FIGURA 5.6: SCIE para a molécula de CH ₄ ; nossos resultados (■) são comparados com os resultados teóricos de Iga et al. ¹⁸ (linha sólida) e com os dados experimentais de Sakae et al. ⁶³ (○) e Boesten e Tanaka ⁵⁶ (▽).	66
FIGURA 5.7: SCTM para a molécula de CH ₄ ; os símbolos são os mesmos da figura 5.6.	67
FIGURA 5.8: SCDEA para a molécula de OCS para elétrons incidentes de (a) 100 eV e (b) 150 eV; nossos resultados (■) são comparados com os resultados teóricos de Michelin et al. ¹⁹ (linha sólida) e em (a) com os dados experimentais de Sakamoto et al. ⁷⁹ (○). Também se mostra o ajuste efetuado (linha pontilhada).	71
FIGURA 5.9: SCDEA para a molécula de OCS para elétrons incidentes de (a) 200 eV e (b) 300 eV; nossos resultados (■) são comparados com os resultados teóricos de Michelin et al. ¹⁹ (linha sólida). Também se mostra o ajuste efetuado (linha pontilhada).	72
FIGURA 5.10: Mesmo que figura 5.9, mas para energias do elétron incidente de (a) 400 eV e (b) 500 eV.	73
FIGURA 5.11: Mesmo que figura 5.9, mas para energia do elétron incidente de 600 eV.	74
FIGURA 5.12: SCIE para a molécula de OCS; nossos resultados (■) são comparados com os resultados teóricos de Michelin et al. ¹⁹ (linha sólida) e com os dados experimentais de Sohn et al. ⁷⁸ (○) e Sakamoto et al. ⁷⁹ (▼); dados de SCT de Sueoka et al. ⁸⁰ (△) também são mostrados.	74
FIGURA 5.13: SCDEA para a molécula de CO ₂ para elétrons incidentes de (a) 100 eV e (b) 200 eV; nossos resultados (■) são comparados com os resultados teóricos de Iga et al. ¹⁷ (linha sólida) e em (a) com os dados experimentais de Tanaka et al. ²⁰ (△) e Kanik et al. ⁸² (○).	78
FIGURA 5.14: SCDEA para a molécula de CO ₂ para elétrons incidentes de (a) 300 eV e (b) 400 eV; nossos resultados (■) são comparados com os resultados teóricos de Iga et al. ¹⁷ (linha sólida) e com os dados experimentais de Bromberg ⁸⁴ (▽).	79
FIGURA 5.15: SCIE para a molécula de CO ₂ ; nossos resultados (■) são comparados com os resultados teóricos de Iga et al. ¹⁷ (linha sólida) e com os dados experimentais de Tanaka et al. ²⁰ (△), Iga et al. ³⁵ (○) e Register et al. ⁸³ (▼).	80
FIGURA 5.16: SCTM para a molécula de CO ₂ . Os símbolos são os mesmos da figura 5.15.	80
FIGURA 5.17: SCDEA para a molécula de N ₂ O para elétrons incidentes de (a) 50 eV e (b) 80 eV; nossos resultados (■) são comparados com os resultados de Marinković et al. ⁸⁵ (○) e com os resultados teóricos de Lee et al. ⁸⁹ (linha sólida). Em (a) mostra-se também os dados de Kitajima et al. ⁸⁷ (△) para elétrons de 60 eV. Também se mostra o ajuste efetuado (linha pontilhada).	84
FIGURA 5.18: SCDEA para a molécula de N ₂ O para elétrons incidentes de (a) 100 eV e (b) 150 eV; nossos resultados (■) são comparados com os resultados teóricos de Lee et al. ⁸⁹ (linha sólida); Em (a) mostra-se os dados de Kitajima et al. ⁸⁷ (△). Também se mostra o ajuste efetuado (linha pontilhada).	85
FIGURA 5.19: SCDEA para a molécula de N ₂ O para elétrons incidentes de (a) 200 eV e (b) 300 eV; nossos resultados (■) são comparados com os dados experimentais de Nogueira et al. ⁸⁶ (▽) e com os resultados teóricos de Lee et al. ⁸⁹ (linha sólida). O ajuste efetuado (linha pontilhada) também é mostrado.	86
FIGURA 5.20: Mesmo que figura 5.19, mas para energias do elétron incidente de (a) 400 eV e (b) 500 eV.	87
FIGURA 5.21: Mesmo que figura 5.19, mas para energias do elétron incidente de 800 eV.	88
FIGURA 5.22: SCIE para a molécula de N ₂ O; nossos resultados (■) são comparados com os dados teóricos de Lee et al. ⁸⁹ (linha sólida) e com os dados experimentais de Marinković et al. ⁸⁵ (○), Nogueira et al. ⁸⁶ (▽) e Kitajima et al. ⁸⁷ (△).	88
FIGURA 5.23: SCTM para a molécula de N ₂ O. Os símbolos são os mesmos da figura 5.22.	89
FIGURA 5.24: SCDEA para a molécula de NO. Em (a) mostra-se os resultados experimentais para elétrons incidentes de 50 eV; (b) resultados para elétrons de 75 eV; nossos resultados (■) são comparados com resultados teóricos de Fujimoto e Lee ⁹³ (linha sólida).	93
FIGURA 5.25: Mesmo que figura 5.24, mas para energias do elétron incidente de (a) 100 eV e (b) 150 eV.	94
FIGURA 5.26: Mesmo que figura 5.24, mas para energias do elétron incidente de (a) 200 eV e (b) 300 eV.	95
FIGURA 5.27: Mesmo que figura 5.24, mas para energias do elétron incidente de (a) 400 eV e (b) 500 eV.	96
FIGURA 5.28: SCIE para a molécula de NO; nossos dados (■) são comparados com o resultado teórico de Fujimoto e Lee ⁹³ e com os dados experimentais de Mojarrabi et al. ⁹² (○).	97

FIGURA 5.29: SCTM para a molécula de NO. Os símbolos são os mesmos que os da figura 5.28.....	97
FIGURA 5.30: SCDEA para a molécula de C ₂ F ₆ para elétrons incidentes de (a) 100 eV e (b) 150 eV. Em (a) mostra-se nossos dados (■) comparados com os dados de Takagi et al. ⁹⁴ (○); mostra-se também o resultado teórico obtido através do MAI.....	101
FIGURA 5.31: SCDEA para a molécula de C ₂ F ₆ para elétrons incidentes com energias de (a) 200 eV e (b) 300 eV; nossos dados (■) são comparados com os resultados teóricos obtidos através do MAI.....	102
FIGURA 5.32: Mesmo que a figura 5.31, mas para energias do elétron incidente de (a) 400 eV e (b) 500 eV.....	103
FIGURA 5.33: SCIE e SCTM para a molécula de C ₂ F ₆ . SCIE: nossos resultados (■); Takagi et al. ⁹⁴ (□). SCTM: nossos resultados (●); Takagi et al. (○).....	104
FIGURA 5.34: SCDEA para a molécula de CHF ₃ para elétrons incidentes de (a) 10 eV e (b) 15 eV. Nossos resultados (■) são comparados com os dados experimentais relatados por Christophorou et al. ¹⁴ (○) e Varella et al. ⁹⁵ (△) e com os cálculos teóricos de Natalense et al. ²¹ (linha tracejada) e Varella et al. ⁹⁵ (linha sólida).....	107
FIGURA 5.35: Mesmo que figura 5.34, mas para elétrons com energias de (a) 20 eV e (b) 30 eV.....	108
FIGURA 5.36: SCDEA para a molécula de CHF ₃ para elétrons com energias de (■) 50 eV e (○) 75 eV.....	109
FIGURA 5.37: SCDEA para a molécula de CHF ₃ para elétrons incidentes de (a) 100 eV; (b) 150 eV. Em (a) nossos resultados (■) são comparados com os dados experimentais relatados por Christophorou et al. ¹⁴ (△). Mostra-se também os resultados obtidos através do MAI (linha sólida).....	110
FIGURA 5.38: Mesmo que figura 5.37, mas para energia do elétron incidente de (a) 200 eV e (b) 300 eV.....	111
FIGURA 5.39: Mesmo que figura 5.37, mas para energia do elétron incidente de (a) 400 eV e (b) 500 eV.....	112
FIGURA 5.40: SCDEA para as moléculas de CHF ₃ , CH ₄ e CF ₄ para elétrons incidentes de 100 eV; Nossos resultados para CHF ₃ (■) e CH ₄ (○) são comparados com os dados de Sakae et al. ⁶³ para CF ₄ (△).....	113
FIGURA 5.41: Comparação dos resultados de SCIE (■) para a molécula de CHF ₃ com valores recomendados ¹⁴ de SCT (○) e SCIT de Iga et al. ⁹⁷ (△). Mostram-se também os resultados obtidos pela subtração da SCIE da SCT (●).....	113

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: SCDEA para a molécula de CH ₄ (10 ⁻¹⁶ cm ² /sr).....	68
TABELA 2: SCDEA para a molécula de OCS (10 ⁻¹⁶ cm ² /sr).	75
TABELA 3: SCDEA para a molécula de CO ₂ (10 ⁻¹⁶ cm ² /sr).	81
TABELA 4: SCDEA para a molécula de N ₂ O (10 ⁻¹⁶ cm ² /sr).	90
TABELA 5: SCDEA para a molécula de NO (10 ⁻¹⁶ cm ² /sr).	98
TABELA 6: SCDEA para a molécula de C ₂ F ₆ (10 ⁻¹⁶ cm ² /sr).	104
TABELA 7: SCDEA para a molécula de CHF ₃ (10 ⁻¹⁶ cm ² /sr) obtidas com o EEBE.	109
TABELA 8: SCDEA para a molécula de CHF ₃ (10 ⁻¹⁶ cm ² /sr) obtidas com o EEEL.	114

LISTA DE ABREVIATURA

ACR	Analisador de campo retardador
EEBE	Espectrômetro de elétrons de baixas energias
EEEI	Espectrômetro de elétrons de energias intermediárias
LTMA	Largura total a meia altura
MAI	Modelo dos átomos independentes
SCD	Seção de choque diferencial
SCDEA	Seção de choque diferencial elástica absoluta
SCIE	Seção de choque integral elástica
SCIT	Seção de choque de ionização total
SCT	Seção de choque total
SCTM	Seção de choque de transferência de momento
TFR	Técnica de fluxo relativo

SUMÁRIO

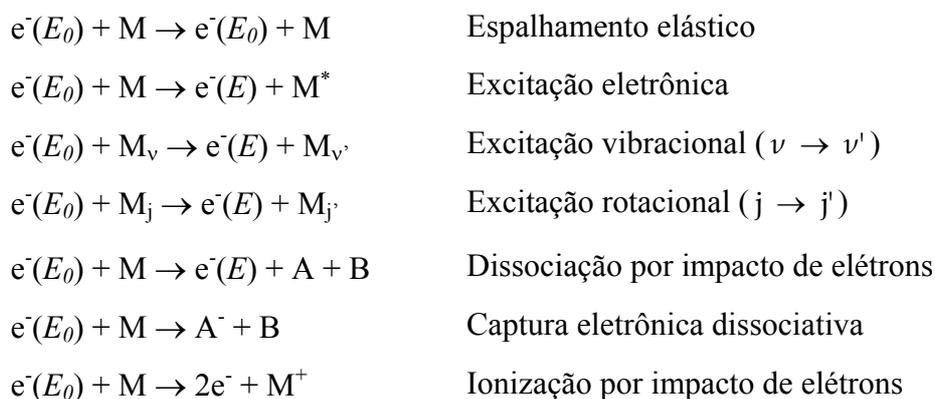
RESUMO	5
ABSTRACT	6
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	7
LISTA DE TABELAS	10
LISTA DE ABREVIATURA	11
INTRODUÇÃO	14
CAPÍTULO 1	18
CONSIDERAÇÕES SOBRE O ESPALHAMENTO ELÉTRON-MOLÉCULA	18
1.1 Seção de choque: definição	18
1.2 Considerações teóricas sobre o processo de espalhamento	19
CAPITULO 2	23
ASPECTOS EXPERIMENTAIS	23
2.1 Introdução	23
2.2 Arranjo de gás estático	23
2.3 Geometria de feixes cruzados	25
2.3.1 A relação entre intensidade de elétrons espalhados e a seção de choque.....	27
2.4 A técnica de fluxo relativo (TFR)	29
CAPÍTULO 3	32
MONTAGEM EXPERIMENTAL	32
3.1 Introdução	32
3.2 Espectrômetro de elétrons de energias intermediárias (EEEI)	33
3.2.1 Considerações gerais	33
3.2.2 Sistema de vácuo	35
3.2.3 Canhão de elétrons de energia intermediária	35
3.2.4 Sistema de admissão de gás (linha de gás)	36
3.2.5 Sistema de análise e detecção dos elétrons espalhados.....	38
3.3 Espectrômetro de elétrons de baixas energias (EEBE)	41
3.3.1 Considerações gerais	41
3.3.2 Sistema de vácuo e sistema de admissão de gás	43

3.3.3 Canhão de elétrons de baixa energia.....	43
3.3.4 Defletor magnético	46
3.4 Teste e desempenho do espectrômetro de baixas energias.....	51
CAPÍTULO 4	52
O PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E OBTENÇÃO DE DADOS	52
4.1 Procedimento experimental para determinação das SCDEA	52
4.2 Procedimento de ajuste e extrapolação das SCDEA	55
4.3 Análise e estimativa das incertezas experimentais.....	56
CAPÍTULO 5	58
APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	58
5.1 Introdução	58
5.2 Considerações sobre o uso da TFR	58
5.3 Resultados obtidos para a molécula de CH ₄	62
5.4 Resultados obtidos para a molécula de OCS.....	69
5.5 Resultados obtidos para a molécula de CO ₂	76
5.6 Resultados obtidos para a molécula de N ₂ O	82
5.7 Resultados obtidos para a molécula de NO.....	91
5.8 Resultados obtidos para a molécula de C ₂ F ₆	99
5.9 Resultados obtidos para a molécula de CHF ₃	105
CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	115
REFERÊNCIAS	117
APENDICE A - O MODELO DOS ÁTOMOS INDEPENDENTES	127

INTRODUÇÃO

No decorrer dos últimos anos vêm crescendo o interesse em processos de colisões de elétrons com alvos moleculares em virtude da necessidade de compreensão de diversos fenômenos¹⁻³ onde processos de colisões elétron-molécula tomam parte. Cita-se, por exemplo, processos em que ocorre a produção de estados moleculares excitados ou mesmo de fragmentos neutros ou iônicos cujas reatividades químicas são responsáveis pela ativação de processos físico-químicos em sistemas de grande interesse tecnológico^{2,3}.

De forma geral, quando elétrons livres com energia cinética inicial E_0 interagem com alvos moleculares, diversos processos podem ocorrer. Esses processos podem ser divididos entre aqueles nos quais os elétrons perdem parte de sua energia cinética para a excitação de graus de liberdade internos da molécula (processos inelásticos) e aqueles nos qual nenhuma energia é transferida ao alvo (processos elásticos). De forma esquemática pode-se escrever^{1,4}:



Os processos inelásticos citados podem ainda ocorrer de forma combinada e reações análogas ocorrem em alvos iônicos. Do ponto de vista de aplicações, em particular dentro do contexto de física de plasmas, as excitações rotacionais e vibracionais juntamente com os processos elásticos, comumente reportados na literatura como fenômenos de transporte, são de crucial importância na determinação das propriedades de transporte eletrônico, mobilidade e distribuição da energia eletrônica de plasmas naturais (fenômenos

ionosféricos, descargas elétricas na atmosfera, etc.) e artificiais (lasers gasosos, reatores por plasma, etc.)².

Como exemplo importante de aplicação de plasmas artificiais pode-se citar o que ocorre na indústria moderna, onde descargas elétricas são utilizadas para a fabricação de dispositivos eletrônicos⁵. Neste caso, descargas em compostos fluorcarbonados geram espécies altamente reativas que são utilizadas em processos de gravura (*plasma etching*) em diversos substratos como, por exemplo, em Si. Por outro lado, exemplos importantes de colisões eletrônicas envolvendo plasmas naturais podem ser observados em nossa atmosfera e em outros constituintes de nosso sistema solar, além de inúmeros outros que ocorrem no meio interestelar, nebulosas gasosas, etc. Para citar outro exemplo, recentemente tem sido relatada a importância de processos de colisões de elétrons na compreensão de alguns processos físico-químicos celulares. Foi demonstrado que colisões de elétrons com energias bem abaixo do limiar de ionização da molécula de DNA podem dar início a reações de quebra da cadeia orgânica acarretando conseqüências biológicas importantes⁶.

O conceito de fundamental importância em processos de colisões certamente é a seção de choque⁴. Essa grandeza fornece a probabilidade de ocorrência de um determinado processo de espalhamento. Portanto, o conhecimento detalhado da seção de choque para cada tipo de colisão envolvido em um determinado fenômeno é de grande importância. Entretanto, o conhecimento dos valores de seções de choque para um grande número de processos é ainda bastante limitado^{3,7}. Particularmente, medidas de seções de choque diferenciais elásticas absolutas (SCDEA), bem como de seções de choque integrais elásticas (SCIE) e de transferência de momento (SCTM) em intervalos amplos de energia de impacto têm sido pouco relatadas.

De forma geral os dados experimentais de seções de choque disponíveis na literatura para diversos alvos atômicos e moleculares têm sido revisados no decorrer dos últimos 20 anos por Trajmar et al.⁸, Shimamura⁹, Zecca et al.¹⁰ e Karwasz et al.^{11,12}. Neste último, outros trabalhos de revisão para alvos específicos são citados em maiores detalhes.

Recentemente muitos gases que apresentam interesse tecnológico específico tiveram suas seções de choque revisadas por Christophorou et al.¹³⁻¹⁶ como, por exemplo, CF₄, CHF₃, CCl₂F₂ e C₂F₆. É bastante nítida nesses trabalhos a carência de dados experimentais acurados para as seções de choque de diversos processos.

Além do interesse prático, em virtude de suas sensibilidades à função de onda do sistema elétron-alvo, os valores de SCDEA particularmente constituem-se excelentes testes

de modelos teóricos do processo de espalhamento, medida pela sua capacidade de reproduzir a forma e a magnitude das seções de choque observadas. Por outro lado, os recentes progressos na abordagem teórica¹⁷⁻²⁰ evidenciam a carência de dados experimentais de SCDEA e a necessidade de conjuntos consistentes para testes de validade dos modelos contemporâneos.

Especificamente com relação aos processos de espalhamento elástico, atualmente diversas metodologias teóricas têm sido apresentadas na literatura. Recentemente Natalense et al.²¹ revisaram a aplicação do método multicanal de Schwinger com o uso de pseudopotenciais ao estudo de moléculas poliatômicas pequenas. Por outro lado, a utilização de potenciais ópticos em métodos monocanais como, por exemplo, em cálculos efetuados através do método variacional iterativo de Schwinger, tem mostrado a importância dos efeitos de absorção para a correta descrição da seção de choque na região de energias intermediárias¹⁷⁻¹⁹.

Portanto, para servir de suporte à compreensão de fenômenos de interesse tecnológico ou natural, bem como para verificação da validade das aproximações teóricas, há necessidade de resultados acurados de SCDEA para diversos alvos moleculares em um amplo intervalo de energias de impacto e distribuição angular. É neste aspecto que se insere o escopo desta tese.

Para o desenvolvimento do presente trabalho, além da utilização de um sistema de espalhamento de elétrons com energias de impacto acima de 100 eV, também construímos um novo sistema capaz de fornecer medidas de SCDEA para elétrons incidentes com energias acima de 10 eV. Para isso um canhão de elétrons de baixas energias foi projetado e construído. Além disso, em virtude de recentes aprimoramentos tecnológicos no estudo de processos de colisões e da perspectiva de realização de trabalhos futuros, investimos também na construção de um defletor magnético capaz de permitir medidas da distribuição angular dos elétrons em todo o intervalo de ângulos de espalhamento.

Portanto, realizamos neste trabalho, medidas de seções de choque diferenciais elásticas absolutas para as moléculas de CHF_3 e C_2F_6 que possuem enorme potencial de uso em aplicações industriais. Além disso, investigamos outros alvos moleculares tais como NO , N_2O , OCS , CO_2 e CH_4 , que possuem grande interesse tanto do ponto de vista teórico quanto aplicado e também ligado às questões ambientais.

Esta tese está organizada da seguinte forma:

No capítulo 1 procuramos apresentar de forma sucinta os aspectos teóricos envolvidos na descrição dos processos de espalhamento. No capítulo 2 discutimos os aspectos experimentais envolvidos em um experimento de colisões de elétrons com alvos em fase gasosa. No capítulo 3 descrevemos a aparelhagem utilizada para a realização das medidas bem como o desenvolvimento da instrumentação utilizada, tais como o desenvolvimento do canhão de elétrons de baixas energias e do defletor magnético para medidas da distribuição angular dos elétrons espalhados. No capítulo 4 são discutidos alguns aspectos sobre o procedimento experimental utilizado. A análise e discussão dos resultados são então apresentadas no capítulo 5.

CAPÍTULO 1

CONSIDERAÇÕES SOBRE O ESPALHAMENTO ELÉTRON-MOLÉCULA

1.1 Seção de choque: definição

Em um típico experimento de espalhamento tem-se que um feixe de elétrons bem colimado, cujo fluxo inicial é igual a I (número de elétrons por unidade de tempo por unidade de área), incide sobre um alvo em fase gasosa, formado por N_M átomos ou moléculas. Considera-se o alvo suficientemente rarefeito de forma que ocorram apenas colisões simples de um elétron com apenas uma molécula. O número dI_d de elétrons defletidos (espalhados) por unidade de tempo, após interação com o alvo, em um elemento de ângulo sólido $d\Omega$, na orientação (θ, ϕ) em relação à direção do feixe de elétrons incidentes, é dado por⁴:

$$dI_d = N_M I \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}(E_0, \theta, \phi) \right)_n d\Omega \quad (1.1)$$

onde a quantidade $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ é a seção de choque diferencial (SCD) para um particular processo elástico ($n = 0$) ou inelástico ($n \neq 0$) e $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$.

Observa-se que a SCD tem dimensões de área por unidade de ângulo sólido e em geral é função da energia cinética dos elétrons incidentes (E_0) e dos ângulos de espalhamento θ e ϕ .

Para um alvo gasoso onde os átomos ou moléculas são aleatoriamente orientados observa-se que a SCD é independente do ângulo azimutal ϕ . Na expressão 1.1, a SCD atua como um fator peso sendo interpretado como uma medida da probabilidade de que o elétron seja espalhado pelo alvo dentro do cone definido pelo ângulo sólido $d\Omega$.

A integração dos valores de SCD sobre todos os ângulos de espalhamento para um determinado processo gera a seção de choque integral (SCI) representando a

probabilidade de que um elétron seja espalhado em qualquer ângulo para este processo específico:

$$\sigma_n(E_0) = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \left(\frac{d\sigma(E_0, \Omega)}{d\Omega} \right)_n \sin \theta d\theta d\phi \quad (1.2)$$

Obtém-se a seção de choque total (SCT) abrangendo a contribuição de todos os processos (elásticos e inelásticos) somando-se todas as seções de choque integrais:

$$\sigma_{tot}(E_0) = \sum_n \sigma_n(E_0) \quad (1.3)$$

Na expressão 1.2 o espalhamento em diferentes ângulos é considerado com igual peso. Entretanto, em alguns casos é necessário distinguir o espalhamento a diferentes ângulos em virtude de serem responsáveis por diferentes efeitos em alguns fenômenos observados. Por exemplo, nos fenômenos de transporte é conveniente definir a seção de choque de transferência de momento (SCTM), também conhecida como seção de choque de difusão, como:

$$\sigma_n^M(E_0) = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \left(\frac{d\sigma(E_0, \Omega)}{d\Omega} \right)_n \left(1 - \frac{k_f}{k_i} \cos \theta \right) \sin \theta d\theta d\phi \quad (1.4)$$

onde k_i e k_f são os momentos inicial e final do elétron respectivamente. A definição surge da equação de difusão de Boltzmann que descreve a difusão de elétrons em um meio gasoso². Essencialmente, essa seção de choque representa uma medida da perda de momento na direção do movimento definida pelo elétron incidente.

1.2 Considerações teóricas sobre o processo de espalhamento

Embora o processo de espalhamento seja dependente do tempo, para feixes eletrônicos e alvos moleculares estabilizados podemos descrevê-lo teoricamente em termos dos estados estacionários do sistema total (elétron-alvo), satisfazendo a equação de Schrödinger independente do tempo²²:

$$\hat{H}\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (1.5)$$

onde E é a energia total do sistema, \vec{r} é a coordenada dos elétrons incidente e espalhado e \vec{R}

representa as coordenadas eletrônicas e nucleares do alvo.

O operador Hamiltoniano pode ser escrito na forma:

$$\hat{H} = \hat{H}_m + \hat{H}_e + \hat{V} \quad (1.6)$$

sendo que \hat{H}_m é o Hamiltoniano da molécula, \hat{H}_e é o Hamiltoniano do elétron incidente e \hat{V} é o operador de interação elétron-alvo. A função de onda total $\psi(\vec{r}, \vec{R})$ descreve o elétron espalhado e os estados do alvo satisfazendo a condição de contorno assintótica:

$$\psi(\vec{r}, \vec{R})_{r \rightarrow \infty} \rightarrow \psi_i(\vec{r}, \vec{R}) + \psi_f(\vec{r}, \vec{R}) \quad (1.7)$$

onde a função de onda inicial $\psi_i(\vec{r}, \vec{R})$ representa o elétron incidente (onda plana) e o estado inicial do alvo $\Theta_i(\vec{R})$ sendo dada por:

$$\psi_i(\vec{r}, \vec{R}) = \exp(i\vec{k}_i \cdot \vec{r}) \Theta_i(\vec{R}) \quad (1.8)$$

A função de onda final é uma superposição de ondas espalhadas associadas com todos os estados energeticamente acessíveis:

$$\psi_f(\vec{r}, \vec{R}) = \frac{1}{r} \sum_n \exp(ik_n r) f_n(\vec{k}_n, \vec{k}_i) \Theta_n(\vec{R}) \quad (1.9)$$

onde \vec{k}_i e \vec{k}_n representam os vetores de onda dos elétrons incidente e espalhado respectivamente. A função $f_n(\vec{k}_n, \vec{k}_i)$ é a amplitude de espalhamento e está relacionada com o comportamento assintótico da função de onda e a seção de choque diferencial sendo, portanto, a ligação entre o tratamento teórico e a observável experimental (seções de choque). Pode-se mostrar que a SCD está relacionada com a amplitude de espalhamento por⁴:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{k_f}{k_i} |f(\vec{k}_f, \vec{k}_i)|^2 \quad (1.10)$$

A SCD dada pela equação 1.10 pode ser comparada com a SCD definida pela equação 1.1 após uma transformação de coordenadas do referencial do centro de massa (usada nos cálculos teóricos) para o referencial do laboratório (no qual são obtidos os dados experimentais).

Por outro lado, pode-se mostrar que a amplitude de espalhamento está relacionada com o operador de interação \hat{V} através da relação⁴:

$$f(\vec{k}_f, \vec{k}_i) = -2\pi^2 \langle \phi_f | \hat{V} | \psi \rangle \quad (1.11)$$

onde ϕ_f representa a onda plana final correspondente ao vetor de onda k_f e ψ representa a função de onda do elétron espalhado.

Observa-se, portanto, que o conhecimento do operador de interação \hat{V} é de fundamental importância para a descrição do processo de espalhamento. Entretanto, tem-se que para alvos moleculares esse potencial é em geral um operador complexo não-local de difícil obtenção.

Com relação ao processo de espalhamento elástico, encontra-se na literatura^{2,4} uma discussão dos fenômenos físicos fundamentais que devem estar contidos no potencial de interação para explicar o espalhamento para qualquer energia do elétron incidente:

a) Efeito de troca: Devido à indistinguibilidade dos elétrons ocorrerem efeitos de troca entre os elétrons incidentes e espalhados. É necessário, portanto, que a função de onda total seja anti-simétrica com relação à troca de coordenadas do elétron incidente com àqueles do alvo. Esse efeito passa a ser importante para baixas energias de impacto;

b) Efeito de correlação-polarização: Existem efeitos de correlação eletrônica entre os elétrons do alvo e o elétron incidente. Esses efeitos manifestam-se de forma significativa, dominando o processo de espalhamento, para pequenos ângulos de espalhamento e baixas energias de impacto, bem como para processos ressonantes. Assintoticamente, essas interações de longo alcance, podem ser descritas como a polarização da nuvem eletrônica do alvo devido à interação com o elétron incidente;

c) Efeito de absorção: Esse efeito ocorre devido à excitação do alvo permitindo que elétrons sejam removidos do canal elástico e transferidos para outros canais (inelásticos). Ou seja, para energias acima do limiar de excitação o fluxo de partículas espalhadas é distribuído sobre todos os canais abertos resultando conseqüentemente na redução do fluxo de partículas correspondente ao canal elástico. Este efeito é significativo na região de energias intermediárias, onde os canais inelásticos são abertos. Observa-se que as SCDEA calculadas sem a consideração deste efeito superestimam os dados experimentais particularmente na região de ângulos intermediários.

A importância desses efeitos tem sido demonstrada em diversos trabalhos desde a década de 30. Entretanto apenas recentemente com o grande avanço no desenvolvimento de novos métodos teóricos e computacionais para o tratamento da dinâmica de interação elétron-molécula é que esses efeitos têm sido mais sistematicamente investigados. Atualmente, seções de choque elásticas, ressonâncias de forma, bem como o mínimo de Ramsauer-Townsend para colisões de elétrons de baixas energias com alvos poliatômicos pequenos, podem ser descritos de forma acurada usando-se um potencial constituído de uma parte estática-troca mais uma contribuição devido ao potencial de polarização. Esses potenciais podem ser obtidos via métodos ab-initio ou através de outros métodos^{2,4}.

Com relação ao efeito de absorção embora este seja bem conhecido, a sua inclusão nos cálculos de SCD é tarefa árdua. Por exemplo, cálculos tipo *closed-coupling* requerem a inclusão de todos os canais discretos e contínuos abertos o que para moléculas maiores ou para altas energias de impacto torna o cálculo computacionalmente inacessível. Por outro lado, tem sido relatado que o uso de um potencial de absorção local baseado no modelo de gás de elétrons livres, associado a um potencial óptico complexo, tem fornecido bons resultados¹⁸⁻²⁰. Portanto, tem-se que dentro dessa aproximação teórica, o potencial de interação elétron-molécula pode ser descrito por um potencial óptico complexo da forma:

$$V_{opt}(\vec{r}) = V(\vec{r}) + iV_{ab}(\vec{r}) \quad (1.12)$$

onde a parte imaginária do potencial é descrita por um termo de absorção $V_{ab}(\vec{r})$ e a parte real é dada por:

$$V(\vec{r}) = V_{est}(\vec{r}) + V_t(\vec{r}) + V_{cp}(\vec{r}) \quad (1.13)$$

Nessa última expressão, o termo $V_{est}(\vec{r})$ descreve o potencial de interação estático e os termos $V_t(\vec{r})$ e $V_{cp}(\vec{r})$ descrevem respectivamente os potenciais de troca e de correlação-polarização.

CAPITULO 2

ASPECTOS EXPERIMENTAIS

2.1 Introdução

Considerando-se o tipo de alvo utilizado pode-se dizer que os experimentos de colisão de feixes de elétrons com alvos em fase gasosa se agrupam em duas formas distintas*, respectivamente o arranjo de gás estático e a geometria de feixes cruzados². Entretanto, atualmente a geometria de feixes cruzados é quase que exclusivamente utilizada no estudo de processos de colisões. Associada a essa geometria a técnica de fluxo relativo tem sido o principal meio de obtenção de seções de choque absolutas encontradas na literatura. Todos esses aspectos envolvidos em experimentos de espalhamento de elétrons com alvos em fase gasosa serão discutidos nas seções seguintes.

2.2 Arranjo de gás estático

Na figura 2.1 observa-se um esquema de um experimento do tipo arranjo de gás estático. Diversos arranjos experimentais deste tipo foram discutidos em detalhes na literatura²³. A característica principal destes é que o gás é confinado em uma câmara de

* Em experimentos do tipo “swarm” seções de choque da interação de elétrons com espécies gasosas também podem ser obtidas. Entretanto esta técnica não faz uso de feixes de elétrons bem definidos, mas sim da análise da difusão dos elétrons no meio gasoso. Os resultados, embora mais acurados quando comparados com aqueles obtidos através da geometria de feixes cruzados, somente podem ser determinados para energias tipicamente abaixo de 1 eV.

espalhamento de forma que a distribuição espacial das moléculas do gás, ou seja, a densidade ρ é uniforme. A pressão do gás deve ser suficientemente baixa para que colisões múltiplas sejam desprezíveis, ou seja, consideram-se apenas colisões de um elétron com uma única molécula. Tipicamente as pressões usadas em experimentos desta natureza estão entre 10^{-5} e 10^{-2} Torr.

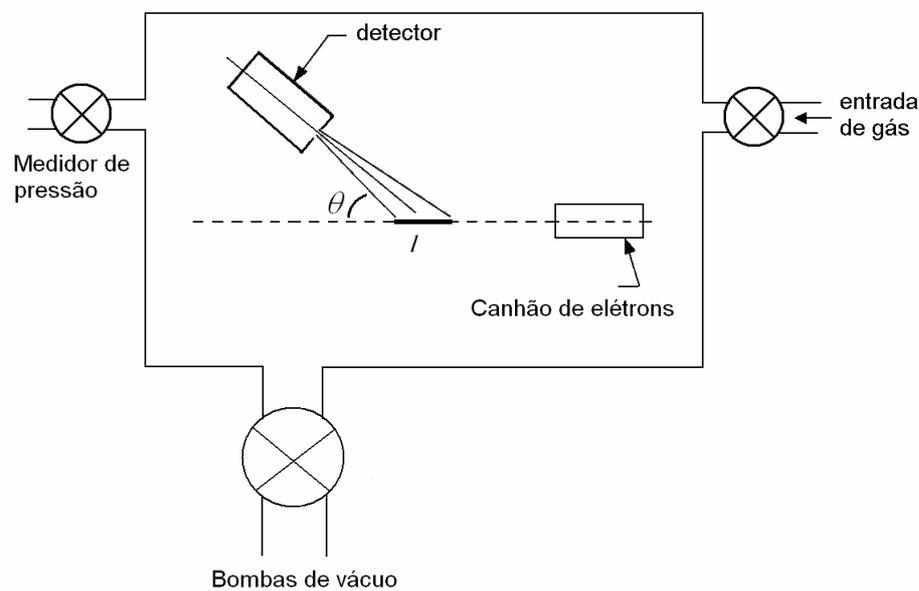


FIGURA 2.1: Arranjo de gás estático para o estudo de processos de espalhamento de elétrons por alvos em fase gasosa.

A distribuição angular de elétrons espalhados é determinada permitindo ao detector girar ao redor da região de intersecção do feixe eletrônico com o alvo gasoso. Somente a região de colisão compreendida pelo cone de aceitação do detector (volume de espalhamento) contribuirá para a intensidade de elétrons detectados. Na condição limite em que o feixe de elétrons incidente, gerado por um canhão de elétrons, pode ser considerado como uma linha reta mostra-se que a relação entre a intensidade espalhada e a SCD é dada por^{2,23,24}:

$$I(E_0, \theta) = I_0 \rho SCD(E_0, \theta) \int_{\Delta\Omega} l d\Omega \quad (2.1)$$

onde $I(E_0, \theta)$ é a intensidade de elétrons espalhados em um determinado ângulo θ , I_0 é a corrente de elétrons do feixe incidente (feixe primário), $SCD(E_0, \theta)$ é a seção de choque diferencial, ρ é a densidade do alvo e l é a dimensão linear do comprimento associado ao volume de colisão dentro do cone de aceitação do detector.

A integral na equação 2.1 é definida como o *volume de espalhamento efetivo*. Em geral esta grandeza tem dependência com o ângulo de espalhamento. Para feixes de elétrons de energias altas ou intermediárias ($E > 100$ eV) em que a aproximação de um feixe retilíneo é bastante adequada pode-se mostrar que:

$$\int_{\Delta\Omega} l d\Omega \propto \frac{1}{\sin\theta} \quad (2.2)$$

sendo a constante de proporcionalidade dependente de parâmetros geométricos de cada espectrômetro. Neste caso todas as quantidades experimentais relacionadas com a equação 2.1 podem ser determinadas permitindo a obtenção dos valores absolutos das SCD.

Entretanto, para elétrons de baixas energias (tipicamente abaixo de 100 eV) dificuldades com a determinação do volume de espalhamento efetivo surgem principalmente em virtude da trajetória dos elétrons conforme discutido por Kuyatt²³, Bonham e Wellenstein²⁵ e Brinkmann e Trajmar²⁶. Portanto, em razão das dificuldades experimentais os valores de SCDEA que foram obtidos diretamente a partir de arranjos de gás estático são restritos aos gases nobres e moléculas diatômicas tais como N_2 e O_2 e energias de impacto em geral superiores a 100 eV.

2.3 Geometria de feixes cruzados

Na figura 2.2 observa-se um esquema da geometria de feixes cruzados onde um feixe de elétrons colimado incide perpendicularmente sobre um feixe de gás. Assim como no arranjo de gás estático a pressão da amostra deve ser suficientemente baixa de forma que as colisões múltiplas sejam desprezíveis. O detector de elétrons espalhados está localizado a uma distância macroscópica do centro de colisões e possui um cone de aceitação $\Delta\Omega$ bem definido.

Muitas informações que se tem a respeito de átomos e moléculas são devidas à técnica de feixes cruzados que está em uso desde a década de 30. Entretanto parte das informações obtidas com o emprego dessa técnica se encontra na forma de intensidades de espalhamento relativas.

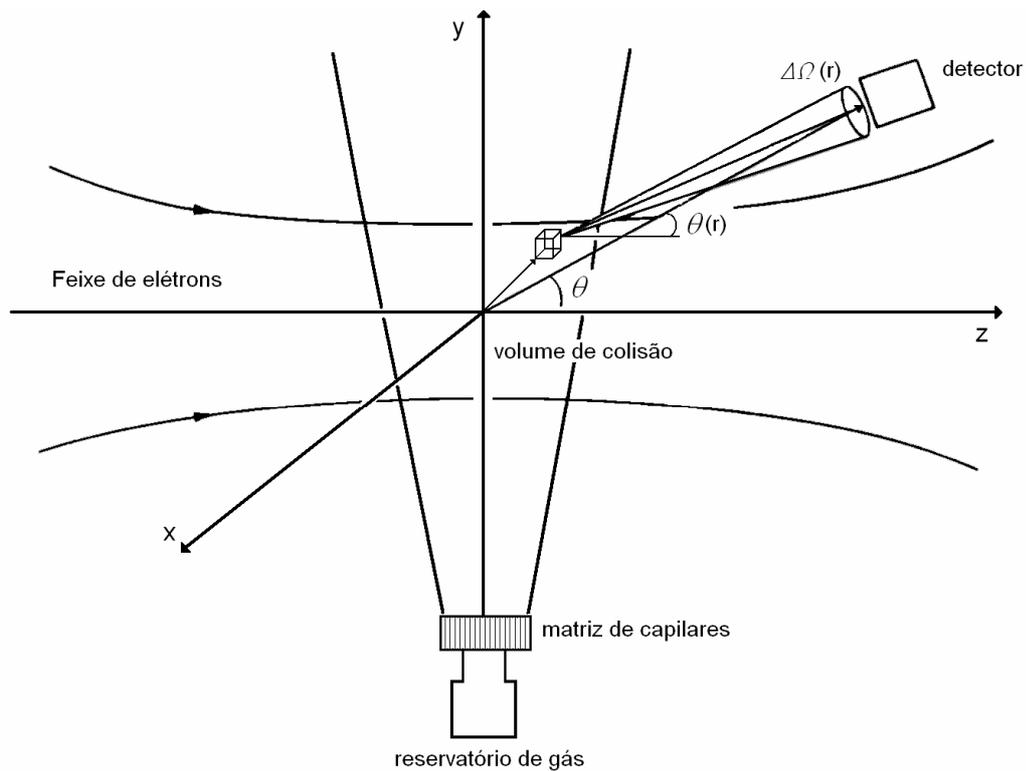


FIGURA 2.2: Arranjo de feixes cruzados para o estudo de processos de espalhamento de elétrons por alvos em fase gasosa.

É possível perceber que em determinados casos medidas relativas são suficientes tais como na determinação dos níveis de energia de átomos e moléculas, estudos de processos ressonantes, probabilidades de espalhamento relativas, geração de espectros ópticos, etc. Entretanto dificuldades surgem quando da determinação de seções de choque absolutas.

Assim como no arranjo de gás estático, a calibração direta à escala absoluta é complexa e sujeita a muita incerteza experimental. Há a necessidade de determinação de

várias grandezas tais como, a função de distribuição espacial do feixe gasoso e do feixe eletrônico, a eficiência do analisador e do detector de elétrons espalhados, e fatores geométricos da região de intersecção dos feixes eletrônico e gasoso (volume de espalhamento). Além disso, observa-se que diferentemente do arranjo de gás estático, a densidade do alvo varia apreciavelmente sobre o volume de espalhamento.

Em virtude das dificuldades citadas torna-se conveniente obter valores relativos de SCDE e posteriormente normalizá-los a partir de algum outro método experimental. A técnica de normalização usualmente utilizada é a técnica de fluxo relativo (TFR). A vantagem desse procedimento é que a princípio é válido para qualquer energia do elétron incidente.

2.3.1 A relação entre intensidade de elétrons espalhados e a seção de choque

A intensidade de elétrons espalhados medida representa uma média sobre todos os espalhamentos de elétrons por conjunto de moléculas presente no centro de colisão. Isto por que o centro de colisão idealizado como puntiforme é na realidade um volume finito. Qualquer ponto no interior desse volume que esteja dentro do cone de acceptance do detector é um centro espalhador e, portanto, quanto maior o volume de colisão maior a degradação da resolução angular.

Experimentalmente esse efeito é atacado minimizando o volume de colisão através da intersecção de feixes estreitos e colimados. Na prática, feixes gasosos são obtidos através da efusão do gás através de tubos capilares ou através de matrizes multicapilares. Para se obter feixes moleculares razoavelmente colimados são utilizados capilares com baixas razões de aspecto definida como $\gamma = d/L$ onde d é o diâmetro e L o comprimento do capilar respectivamente. Em experimentos de espalhamento tem-se tipicamente que $\gamma = 0,01$.

Dentro do volume de colisão finito, tanto as distribuições do fluxo do feixe de elétrons incidentes quanto a densidade do alvo não são uniformes e a função distribuição

espacial e em energia do feixe de elétrons e a densidade do alvo são considerados ponto a ponto. A integração sobre o volume total de interação fornece^{*,26,27}:

$$I(E_0, \theta) = \int_{E,V} \frac{d\sigma}{d\Omega}(E_0, \theta(\vec{r})) \eta(E_r, \vec{r}) F(E_0, \vec{r}) \rho(\vec{r}) d\Omega(\vec{r}) dEdV \quad (2.3)$$

Nessa expressão $\rho(\vec{r})$ é a densidade espacial do alvo gasoso, $F(E_0, \vec{r})$ é a função distribuição (espacial e em energia) do feixe de elétrons incidentes e $\eta(E_r, \vec{r})$ é a função resposta do sistema analisador e detector para elétrons com energia residual $E_r = E_0 - E$ ($E_r=0$ para o espalhamento elástico).

Experimentalmente se o volume de colisão for pequeno o suficiente e distante do detector e ainda, se a distribuição em energia do feixe incidente for suficientemente estreita, pode-se considerar a SCD como uma média sobre a distribuição em energia e sobre a resolução angular do detector:

$$SCD(E_0, \theta) = \overline{\frac{d\sigma}{d\Omega}(E_0, \theta(\vec{r}))} \quad (2.4)$$

Portanto, tem-se que:

$$I(E_0, \theta) = SCD(E_0, \theta) V_{eff}(E_0, \theta) \quad (2.5)$$

onde $V_{eff}(E_0, \theta)$ é dado por:

$$V_{eff}(E_0, \theta) = \int_{E,V} \eta(E_r, \vec{r}) F(E_0, \vec{r}) \rho(\vec{r}) d\Omega(\vec{r}) dEdV \quad (2.6)$$

Esta integral denominada de *volume de espalhamento efetivo* deve ser determinada para cada ângulo de espalhamento e energia do elétron incidente para se obter seções de choque absolutas. Entretanto, é mais conveniente determinar um *fator de correção de volume de espalhamento efetivo* que corrige o efeito angular sobre as intensidades espalhadas e se obter os valores absolutos de seção de choque pela aplicação da TFR.

Um estudo detalhado desse fator de correção para várias geometrias de espalhamento foi realizado por Brinkmann e Trajmar²⁶. Notou-se que quando o volume de colisão está totalmente contido dentro do cone de aceitação do detector de elétrons as correções são efetivamente necessárias apenas para pequenos ângulos de espalhamento.

* A equação 2.1 é um caso particular desta equação.

Estudos de Register et al.²⁸ apontam no mesmo sentido e para feixes gasosos gerados por arranjos de capilares em que $\gamma = 0,01$ são necessários menos de 1% de correção no volume de espalhamento efetivo para ângulos acima de 2° de espalhamento. Para ângulos de espalhamento maiores as correções tendem a serem desprezíveis. Portanto, sob essas condições a medida da intensidade espalhada em função do ângulo fornece diretamente valores relativos da SCD. Entretanto, dependendo da geometria de espalhamento, sérias discrepâncias podem ser observadas nas SCD relativas se nenhuma correção for feita a baixos ângulos de espalhamento.

2.4 A técnica de fluxo relativo (TFR)

Esse método de normalização foi proposto por Srivastava et al.²⁹ e posteriormente detalhado em seus vários aspectos por Nickel et al.²⁷, Register et al.²⁸ e Nickel et al.³⁰. A TFR se baseia na comparação das intensidades espalhadas por dois gases diferentes, sendo um o gás cuja seção de choque absoluta se quer determinar e outro cuja seção de choque seja conhecida, em geral obtida a partir de medidas diretas, sendo considerado como padrão secundário ou de referência.

Considerando-se a razão entre as intensidades espalhadas pelos dois gases tem-se que:

$$\frac{I_x(E_0, \theta)}{I_{pdr}(E_0, \theta)} = \frac{SCD_x(E_0, \theta)}{SCD_{pdr}(E_0, \theta)} \frac{V_{eff}^x(E_0, \theta)}{V_{eff}^{pdr}(E_0, \theta)} \quad (2.7)$$

sendo que na notação utilizada x se refere ao gás cuja SCD se quer medir e pdr indica o padrão. Pode-se mostrar que em condições de feixe eletrônico incidente e feixes gasosos semelhantes a expressão 2.7 se reduz a²⁹:

$$\frac{I_x}{I_{pdr}} = \frac{SCD_x}{SCD_{pdr}} \frac{n_x}{n_{pdr}} \left(\frac{M_x}{M_{pdr}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.8)$$

onde n se refere ao fluxo do feixe gasoso através do capilar e M a massa molecular da espécie gasosa.

Srivastava et al. ao proporem a técnica fizeram uso de um modelo elaborado por Olander e Kruger³¹ segundo o qual duas espécies gasosas apresentam o mesmo comportamento para o feixe gasoso com distribuições espaciais semelhantes quando:

$$\gamma \rightarrow 0 \text{ e } \gamma < Kn_L = \frac{\lambda}{L} < 10 \text{ ou } 1 < Kn_d = \frac{\lambda}{d} < 10/\gamma \quad (2.9)$$

onde λ é o livre caminho médio das moléculas do gás dentro do capilar e Kn_L e Kn_d são os números de Knudsen em relação ao comprimento e ao diâmetro do capilar respectivamente.

Na derivação da equação 2.8 é assumida a semelhança do número de Knudsen para os dois gases. A grandeza experimental que está relacionada com o número de Knudsen é a pressão dos gases. Sendo a pressão dos gases bastante reduzida (tipicamente de 10^{-3} Torr na região de colisão) a teoria cinética dos gases ideais é válida e considerando a igualdade dos números de Knudsen mostra-se que:

$$\frac{P_x}{P_{prd}} = \left(\frac{\delta_{pdr}}{\delta_x} \right)^2 \quad (2.10)$$

onde δ é o diâmetro da esfera rígida (seção de choque clássica).

Tendo em vista a grande incerteza existente com relação aos diversos valores obtidos por diferentes métodos para δ , para um dado gás, é importante saber sob que condições a relação dada em 2.10 deve ser imposta. Nickel et al.³⁰ argumentaram que essa condição não necessita ser rigorosamente seguida se o volume de espalhamento estiver totalmente contido no cone de aceitação do analisador de velocidades de elétrons. Esse aspecto juntamente com a discussão acima com relação à correção do volume de espalhamento efetivo mostra que cuidados com a definição do cone de aceitação devem ser considerados.

A restrição à pressão imposta pela técnica de fluxo relativo é em geral aceita, porém carece de provas. Dessa forma alguns trabalhos teóricos e experimentais foram feitos na tentativa de caracterizar a forma e a densidade absoluta de feixes gerados por matrizes multicapilares e capilares individuais nas regiões de pressão dentro e abaixo da condição determinada por 2.9.

Em geral, esses estudos mostram alguns aspectos que devem ser observados. Buckman et al.³² no intuito de verificar o formato do feixe e sua dependência com a pressão e com a massa atômica ou molecular da espécie gasosa, realizaram medidas do perfil espacial de feixes a pequenas distâncias do plano de saída do capilar e a pressões comumente usadas

em experimentos de espalhamento. Eles fizeram uma série extensiva de medidas usando seis gases diferentes (He, Ar, Ne, Kr, N₂ e H₂), e capilares construídos com materiais (aço inox e vidro) e com razões de aspecto diferentes. Os resultados expressam o comportamento da largura total a meia altura (LTMA) do perfil dos feixes gasosos em função do livre caminho médio do gás dentro do capilar. Os dados mostram um comportamento diferente para o hélio em relação aos outros gases principalmente à medida que o livre caminho médio diminui (a pressão aumenta) e a distância da saída da fonte aumenta.

Quando os resultados de Buckman et al. são comparados com os resultados esperados pelo modelo de Olander e Kruger discrepâncias são encontradas. Em geral os cálculos teóricos produzem feixes com LTMA mais estreitas e as discordâncias são atribuídas ao fato de que a condição $\gamma \rightarrow 0$ não é válida na proximidade da matriz multicapilar.

Esses resultados mostram que pode haver problemas quando SCD relativas são normalizadas através da técnica de fluxo relativo, pois especialmente para o gás hélio, mesmo em condições de igualdade de livre caminho médio e $\lambda > d$ (condição 2.9), ele apresenta um perfil de feixe diferente em relação aos outros gases. Os resultados, entretanto, mostram que para $\lambda > 2d$ e pequenas distâncias da saída da fonte as LTMA são semelhantes para todos os gases estudados, representando uma condição mais restritiva do que $\lambda > d$ e implicando em geral pressões menores que 1 Torr.

Por outro lado, mais recentemente os estudos de Rugamas et al.³³, embora evidenciem ainda um comportamento diferente para os gases He e H₂, não reproduziram o comportamento da LTMA com o livre caminho médio observado por Buckman et al.

Portanto, tem-se que a descrição dos feixes gasosos gerados por efusão em capilares ainda não foi completamente esclarecida e a aplicação da TFR em regimes de fluxo gasoso fora das condições estabelecidas pela relação 2.9 pode ser questionada. Em particular temos mostrado que bons resultados de SCDEA podem ser obtidos mesmo quando $\lambda < d$ sob nossas condições experimentais. Uma discussão é apresentada no capítulo 5 juntamente com os resultados de SCDEA obtidos neste trabalho.

CAPÍTULO 3

MONTAGEM EXPERIMENTAL

3.1 Introdução

Os dados experimentais apresentados nesta tese foram obtidos em dois equipamentos diferentes. De fato, as medidas de SCDEA dentro do intervalo de energia do feixe de elétrons incidente de 50 a 800 eV e faixa angular de 10° a 135° foram feitas no espectrômetro de elétrons de energias intermediárias (EEEI)³⁴. Entretanto, para a realização das presentes medidas algumas modificações foram feitas nesse sistema. Entre elas a confecção de uma nova linha de gás, a adaptação do analisador de elétrons em um flange lateral que permitiu um melhor alinhamento do sistema e a reforma do conjunto de bobinas externas ao espectrômetro responsáveis pela minimização da ação do campo magnético terrestre sobre as trajetórias dos elétrons. Esse sistema foi utilizado para obter SCDEA para as moléculas de OCS, CO₂, CH₄, NO, N₂O, C₂F₆ e CHF₃.

Por outro lado, um espectrômetro de elétrons de baixas energias (EEBE) foi inteiramente projetado e construído durante este trabalho. Ele foi desenvolvido para permitir medidas no intervalo de energias abaixo de 100 eV e foi utilizado para realizar medidas de SCDEA para a molécula de CHF₃.

Os espectrômetros citados apresentam várias semelhanças entre si. Por exemplo, a geometria de espalhamento utilizada é a de feixes cruzados. Basicamente os espectrômetros são compostos por um canhão de elétrons acoplado a um mecanismo de posicionamento angular de precisão, um analisador de elétrons do tipo campo retardador, um coletor de Faraday para monitoramento do feixe de elétrons gerado pelo canhão e uma fonte para a produção do feixe gasoso. O mesmo tipo de analisador de elétrons é usado em ambos os espectrômetros embora para o EEBE utilizou-se materiais diferentes para sua construção, adequados à região de baixas energias. Uma das principais diferenças entre os dois

espectrômetros refere-se aos canhões de elétrons. Além disso, introduzimos no EEBE um defletor magnético que permite a rotação dos feixes espalhados a partir da região de colisão tornando viável medidas da intensidade espalhada em ângulos de espalhamento inacessíveis apenas com rotação mecânica do canhão de elétrons.

A seguir serão apresentados em maiores detalhes os componentes dos dois espectrômetros bem como suas principais características.

3.2 Espectrômetro de elétrons de energias intermediárias (EEEI)

3.2.1 Considerações gerais

Um diagrama esquemático do EEEI pode ser observado na figura 3.1. Esse espectrômetro, com algumas diferenças, já foi utilizado em trabalhos anteriores³⁴⁻³⁶ realizados no laboratório de espalhamento de elétrons do Departamento de Química da UFSCar e será brevemente descrito aqui.

Para a produção do feixe gasoso utiliza-se uma matriz multicapilar com diâmetro ativo de 1 mm e com capilares individuais com $50 \mu\text{m}$ de diâmetro e 5 mm de comprimento implicando em $\gamma = 0,01$. Acoplado à câmara de alto-vácuo tem-se um sistema de admissão de gás (linha de gás) que é dotado de um medidor de pressão absoluta de membrana capacitiva MKS-Baratron.

Visto que o campo magnético da Terra atua sobre a trajetória dos elétrons, um conjunto constituído por três pares de bobinas é posicionado ao redor da câmara de espalhamento. A finalidade das bobinas é a criação um campo magnético em sentido oposto ao da Terra reduzindo-o do valor de cerca de 350 mGauss para aproximadamente 10 mGauss. Esse campo magnético residual tem um efeito desprezível sobre as trajetórias dos elétrons para energias em geral superiores a 100 eV. Além disso, para evitar a presença de campos magnéticos espúrios todos os elementos do espectrômetro são confeccionados em materiais não magnéticos como latão, alumínio e cobre.

A medida da distribuição angular dos elétrons espalhados é feita permitindo a rotação do canhão no plano definido pela direção do feixe de elétrons incidentes e pelo eixo de simetria do analisador. Para que o volume de colisão esteja inteiramente dentro do cone de aceitação do analisador e que a resolução angular fique em torno de $0,5^\circ$, um conjunto de fendas de dimensões adequadas é posicionado entre a região de colisão e a entrada do analisador. A seguir descreveremos mais detalhadamente as partes que compõem o espectrômetro.

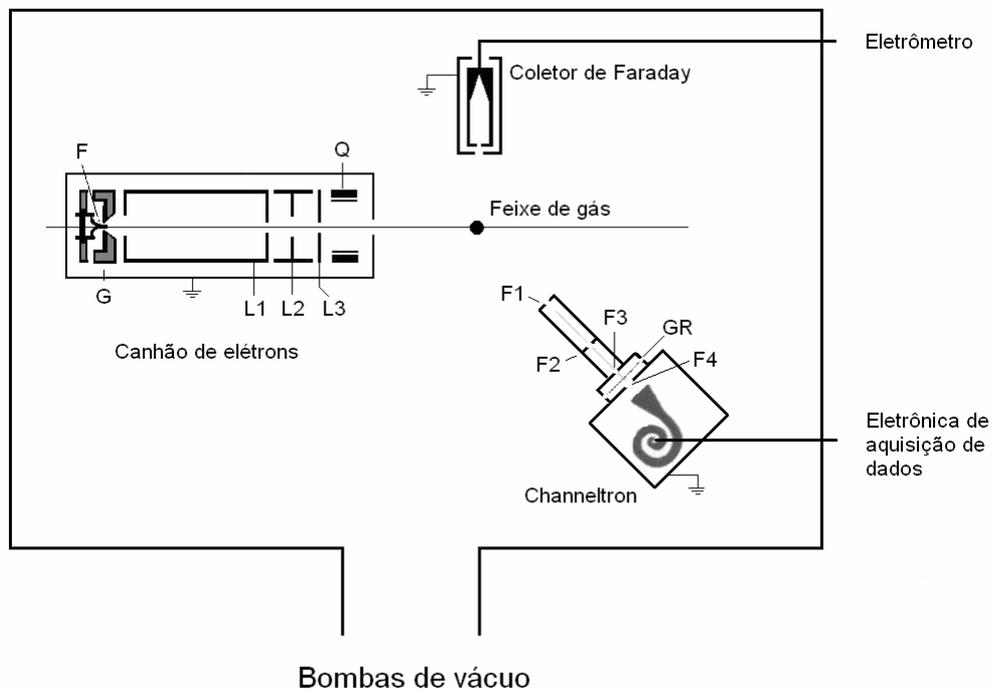


FIGURA 3.1: Arranjo esquemático do espectrômetro de elétrons de energias intermediárias.

3.2.2 Sistema de vácuo

O espectrômetro está localizado dentro de uma câmara de vácuo cilíndrica construída em alumínio com diâmetro interno de 585 mm e altura de 500 mm acoplada a um sistema convencional de alto-vácuo constituído por uma bomba mecânica (modelo Edwards 30 two stage), uma bomba difusora (modelo Varian VHS6) e uma armadilha criogênica (Polycold modelo P-100). A armadilha criogênica reduz fortemente a contaminação da câmara de vácuo por vapores de óleo provenientes das bombas de vácuo. A velocidade de bombeio da bomba difusora é de 2000 l/s sendo, entretanto, fortemente reduzida pela presença da armadilha criogênica. Esse sistema de vácuo proporciona pressões de fundo (sem nenhum gás sendo admitido na câmara) da ordem de $5,0 \times 10^{-8}$ Torr. O monitoramento da pressão é feito por dois sensores tipo termopar, um acoplado à saída da bomba difusora, outro acoplado diretamente em um flange lateral, e por uma válvula de ionização tipo Bayard-Alpert (alto-vácuo) ligada diretamente à câmara.

3.2.3 Canhão de elétrons de energia intermediária

O canhão utilizado no presente trabalho pode ser visto esquematicamente na figura 3.1. Esse modelo apresenta ótimas condições de operação, ou seja, foco e estabilidade, no intervalo de energia entre 100 e 1000 eV, e já foi utilizado em trabalhos anteriores³⁴⁻³⁶.

Os elétrons são gerados por efeito termiônico em um filamento de tungstênio (F) fazendo-se passar por este uma corrente entre 2 e 2,5 àmperes. A nuvem eletrônica gerada pelo filamento é então extraída por um anodo (L1) e modulada em intensidade por uma grade moduladora (G). Uma lente eletrostática do tipo unipotencial formada por elementos cilíndricos L1, L2 e L3 é responsável pela focalização do feixe eletrônico sobre o feixe gasoso. Em geral trabalhamos com os elementos L1 e L3 aterrados. Com isso conseguimos uma melhor condição de estabilidade do feixe. Em sua extremidade de saída, o canhão possui um quadrupolo elétrico que permite a deflexão do feixe nas coordenadas x-y sendo usado para o posicionamento do feixe sobre a região de espalhamento.

O canhão é montado sobre uma mesa rotatória cujo eixo de rotação coincide com a agulha multicapilar. Com esse arranjo é possível girar o canhão em torno do centro de colisão dentro do intervalo angular de -135° a 135° .

Feixes eletrônicos com diâmetros de 1 mm e tipicamente de $1 \mu A$ podem ser gerados com esse canhão. A intensidade do feixe é monitorada por um coletor de Faraday acoplado em um dos flanges laterais da câmara de espalhamento sendo que a geometria do coletor é otimizada de forma a maximizar a captura dos elétrons²³.

3.2.4 Sistema de admissão de gás (linha de gás)

Na figura 3.2 observa-se um esquema da linha de gás utilizada para a admissão de amostras na câmara de espalhamento. Todo o sistema é confeccionado em aço inox não magnético com tubulações de $\frac{1}{4}$ de polegada. As válvulas VS1 e VS2 (Nupro mod. SS-4BW) permitem a admissão do gás cuja SCDEA se quer determinar ou do gás padrão. Ao término da utilização de cada gás a linha pode ser limpa por bombeamento mecânico abrindo-se a válvula VB (Nupro mod. SS-4BW). Na operação, ou seja, tendo-se colocado o gás selecionado na linha, seu fluxo para o sistema pode ser controlado pela válvula de ajuste fino VA (Granville-Phillips mod. 203).

A região da figura diferenciada pela cor cinza constitui o reservatório de gás. O controle da pressão no reservatório é feito através de um manômetro de membrana capacitiva (MKS-Baratron mod. 622A) que fornece a pressão absoluta dentro de um intervalo de 0,001 a 10 Torr. A partir do reservatório, o gás pode entrar na câmara formando o feixe gasoso através da matriz multicapilar ou por uma entrada lateral através das válvulas VC ou VL (Nupro mod. SS-4BW) respectivamente. Na figura 3.3 mostra-se uma foto da linha de gás onde observa-se todos os seus componentes.

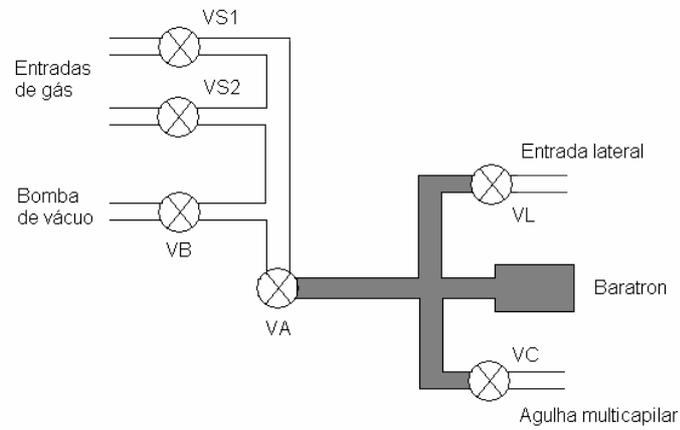


FIGURA 3.2: Arranjo esquemático da linha de gás usada para admissão de gás na câmara experimental.

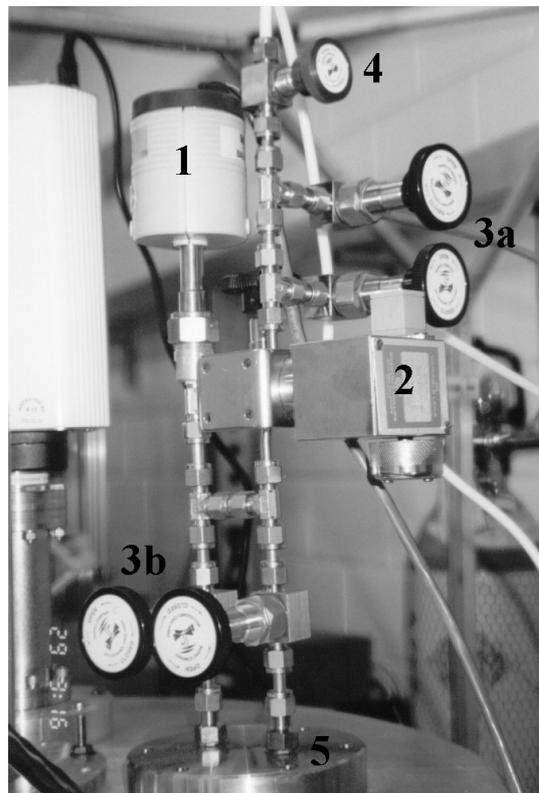


FIGURA 3.3: Foto da linha de gás utilizada no EEEI: (1) MKS-Baratron; (2) válvula agulha VA; (3a) válvulas VS1 e VS2 para admissão de gás na linha; (3b) válvulas VL e VC para admissão de gás no sistema de vácuo; (4) válvula de bombeamento VB; (5) flange de adaptação da linha de gás no sistema de vácuo.

3.2.5 Sistema de análise e detecção dos elétrons espalhados

Um analisador de energia de elétrons consiste basicamente em um dispositivo capaz de selecioná-los de acordo com suas energias. No presente trabalho a função do analisador consiste, portanto, em separar o processo de espalhamento elástico dos processos inelásticos. Deve-se observar que, com exceção da molécula de H_2 , até o presente momento, as técnicas experimentais em geral são incapazes de separar as excitações rotacionais e em alguns casos até mesmo as excitações vibracionais dos processos elásticos. Conseqüentemente as medidas de SCDEA representam uma média sobre as excitações rotacionais e possíveis excitações vibracionais não resolvidas.

Os espectrômetros utilizados neste trabalho são equipados com analisadores de velocidades (energia) de elétrons do tipo campo retardador (ACR). A escolha se deve a sua simplicidade de construção e aos bons resultados obtidos com esse tipo de analisador. Um diagrama esquemático do ACR utilizado pode ser visto na figura 3.1. Suas propriedades focais foram descritas por J. A. Simpson³⁷ e diversos trabalhos podem ser encontrados na literatura onde seu uso é sistematicamente discutido e avaliado³⁸⁻⁴¹. Particularmente com relação ao seu uso em medidas de SCDEA citamos como referência os trabalhos de Register et al.²⁸, Register e Trajmar⁴² e Orient et al.⁴³.

Uma das vantagens do analisador utilizado é que ao discriminar os elétrons espalhados ele não introduz artificialmente nenhuma mudança no volume de colisão subentendido pelo conjunto de fendas que definem o cone de aceitação. Obtém-se diretamente, portanto, a distribuição angular da SCD sem a necessidade de fatores de correção da geometria de espalhamento.

O princípio de funcionamento do ACR é o de uma barreira de potencial que só permite a passagem de elétrons com energia superior a altura da barreira. A forma de se conseguir isso consiste em se colocar uma grade (GR) ou uma fenda, na qual se aplica um potencial retardador V , no trajeto dos elétrons até o detector. Portanto, somente elétrons com energia $E=eV_0$ onde $V_0 \geq V$ serão detectados. Na figura 3.4 mostramos uma curva da intensidade detectada em função do potencial aplicado a grade retardadora (GR) para elétrons incidentes de 30 eV. Ao se variar o potencial a intensidade de elétrons detectados é dada pela corrente integrada de elétrons cuja energia excede a altura da barreira (curva de

transmitância). A distribuição em energia dos elétrons detectados pode ser obtida pela derivada de primeira ordem da intensidade integrada em função do potencial retardador.

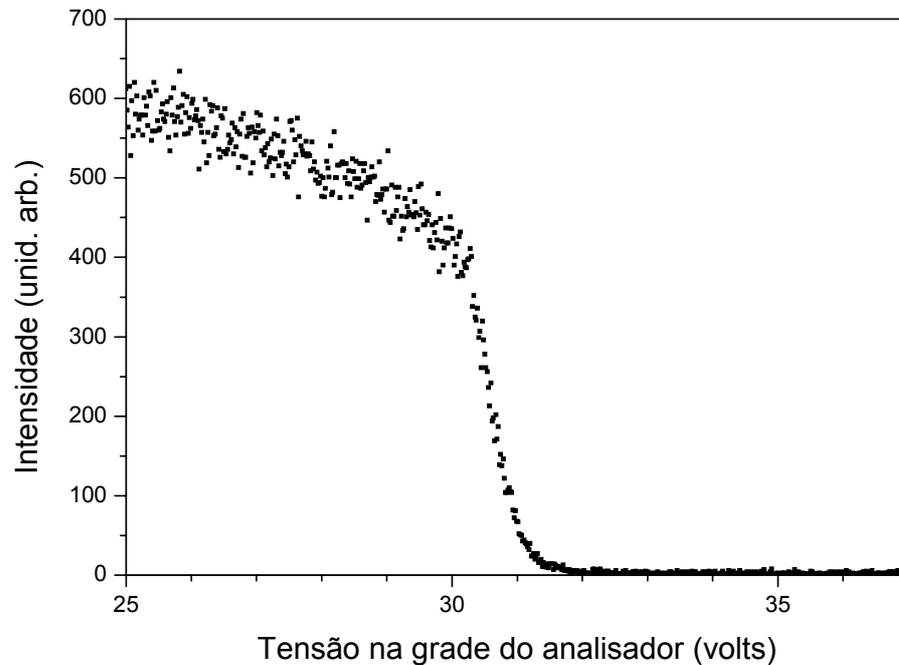


FIGURA 3.4: Curva de corte do analisador de campo retardador (ACR) para elétrons com energia de impacto de 30 eV.

Para elétrons entrando paralelamente ao eixo ótico do analisador temos que a resolução teórica é dada por³⁷:

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{r_0^2}{16d^2} \approx 10^{-3} \quad (3.1)$$

onde $d = 5$ mm é a separação entre a grade retardadora (GR) e a fenda de entrada (F3) e $r_0 = 0,5$ mm é o raio da fenda.

Entretanto, no presente trabalho obteve-se resoluções entre 1,0 e 1,5 eV visto que fazemos uso de feixes de elétrons incidentes não monocromatizados com distribuição em energia tipicamente de 0,5 eV. Com essa resolução é possível separar as transições eletrônicas, mas não torna possível separar as transições rotacionais e vibracionais.

Devido à geometria usada no presente experimento, o detector de elétrons fica posicionado diretamente atrás da grade. Portanto, existe a possibilidade de que sejam detectados fótons relacionados ao processo de espalhamento. Realizamos testes invertendo a polaridade da tensão aplicada ao detector de maneira que somente fótons seriam detectados ao passo que elétrons e íons seriam repelidos. Chegamos à conclusão de que a contribuição de fótons detectados não é significativa.

Foram utilizados detectores de elétrons adquiridos comercialmente do tipo *single channel electron multipliers* (channeltron) e *microchannel plate*. Esses detectores são capazes de fornecer para cada elétron incidente sobre sua superfície de entrada um pulso de saída com cerca de 10^7 elétrons. Esses pulsos são registrados por um sistema convencional de contagens de pulsos (figura 3.5). Inicialmente os pulsos gerados são amplificados por um conjunto formado por um pré-amplificador (mod. 113 EG&G ORTEC) e por um amplificador (mod. 570 ORTEC). Os pulsos amplificados passam por um discriminador de fração constante (mod. 473A EG&G ORTEC) para que sejam eliminados ruídos da eletrônica do sistema. Em seguida, os pulsos são registrados por um contador (mod. 661 EG&G ORTEC). Os pulsos também podem ser registrados por um analisador multicanal (NORLAND 5500) sendo geralmente utilizado junto com uma rampa de tensão acoplada ao ACR para obtenção das curvas de transmitância de elétrons.

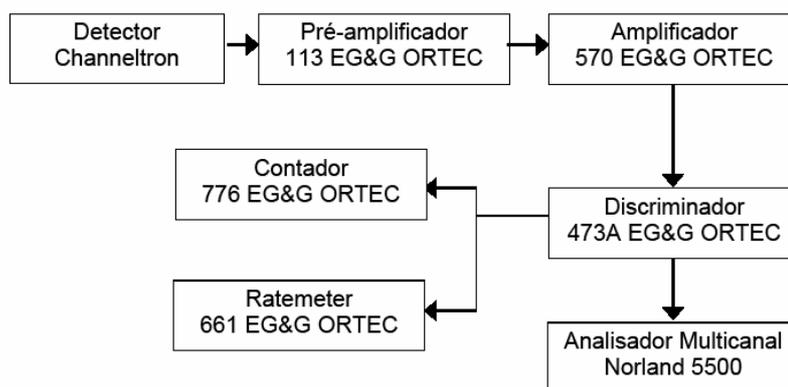


FIGURA 3.5: Diagrama de blocos da eletrônica de aquisição de dados.

3.3 Espectrômetro de elétrons de baixas energias (EEBE)

3.3.1 Considerações gerais

Um diagrama esquemático do EEBE pode ser observado na figura 3.6 e uma foto do espectrômetro construído pode ser vista na figura 3.7. Observa-se o canhão de elétrons, o analisador, o coletor de Faraday, o capilar para injeção do gás e as bobinas que compõe o defletor magnético também conhecido na literatura como “*Manchester magnetic angle changer*”.

Diferentemente do EEEI, para a produção do feixe gasoso utiliza-se um único capilar confeccionado em molibdênio com razão de aspecto $\gamma = 0,03$ ao invés de uma matriz multicapilar. É conhecido que o molibdênio é bastante adequado no trabalho com feixes de elétrons de baixas energias^{44,45}.

Para a redução do campo magnético terrestre a câmara onde se localiza o espectrômetro é revestida internamente com um material de alta permeabilidade magnética (μ -metal) proporcionando um campo com valores residuais da ordem de 3 mGauss. Dessa forma, se minimiza a ação do campo sobre as trajetórias dos elétrons de baixas energias. Além disso, os elementos do espectrômetro são confeccionados em materiais não magnéticos e de baixa oxidação como molibdênio, aço inox e cobre OFHC (*Oxygen-Free High Conductivity*) de forma a eliminar a presença de campos magnéticos e elétricos espúrios. As bobinas defletoras são os únicos componentes confeccionados em alumínio, e neste caso cuidados são tomados na eliminação do óxido de alumínio de suas superfícies visto que este óxido não é condutor e pode ser fonte de acúmulo de cargas e conseqüentemente campos elétricos espúrios.

Assim como no EEEI, a distribuição angular dos elétrons espalhados é determinada permitindo ao canhão rodar no plano definido pela direção do feixe de elétrons incidentes e pelo eixo do analisador de elétrons. Entretanto a adaptação do canhão à mesa rotatória permite que o mesmo gire ao redor do centro de colisão somente de -90° à 90° sendo que a limitação se deve ao tamanho do canhão e à posição do coletor de Faraday. Entretanto, a cobertura da faixa de ângulos maiores é permitida a princípio pelo defletor magnético, sendo que uma das vantagens do método é a possibilidade de medir elétrons espalhados até o ângulo

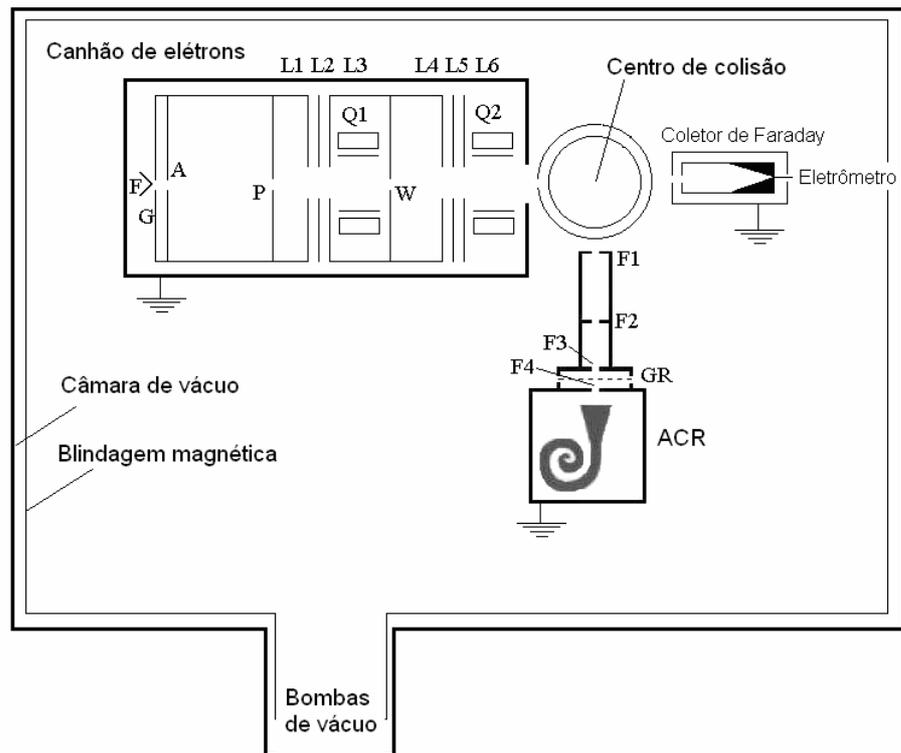


FIGURA 3.6: Arranjo esquemático da câmara de espalhamento de baixas energias.

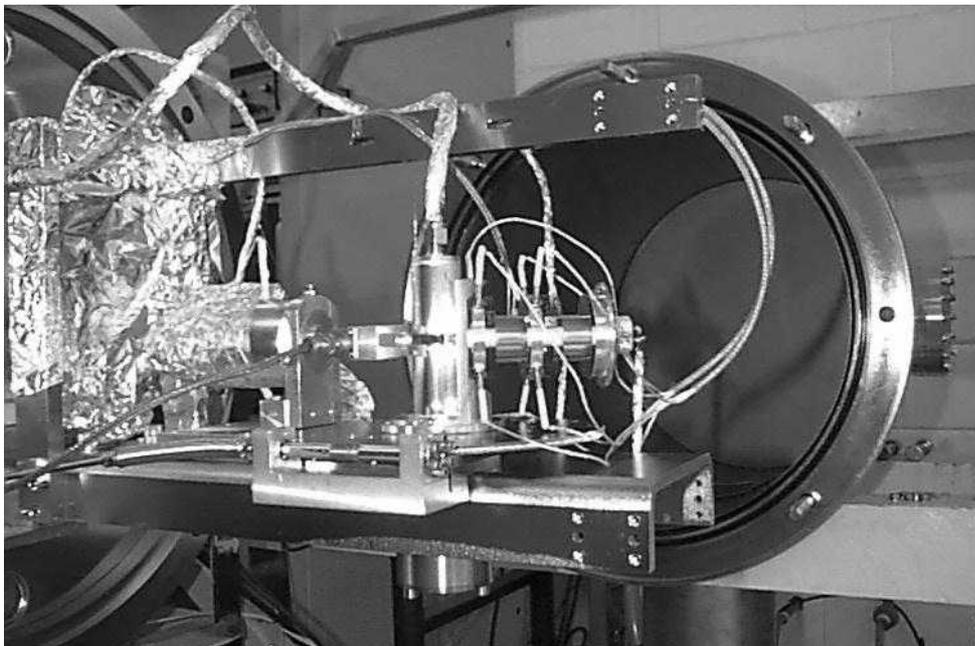


FIGURA 3.7: Foto do espectrômetro de elétrons de baixa energia.

máximo de 180°. A medida a 180° é fisicamente inviável com o uso de rotação mecânica, visto que o canhão não pode atingir a região ocupada pelo analisador.

3.3.2 Sistema de vácuo e sistema de admissão de gás

A câmara onde se localiza o espectrômetro está acoplada a um sistema convencional de alto-vácuo constituído por uma bomba mecânica (Balzers mod. DUO 016B) e por uma bomba turbo-molecular (Balzers mod. TSU 512). O sistema é capaz de proporcionar pressões de fundo da ordem de $1,0 \times 10^{-7}$ Torr. O monitoramento da pressão é feito por sensores tipo termopar e por uma válvula de ionização tipo Bayard-Alpert acoplados a câmara. O sistema de admissão de amostras (linha de gás) é similar ao descrito para o EEEI sendo que diferenças são encontradas apenas em algumas tubulações que são confeccionadas em teflon ao invés de aço inox.

3.3.3 Canhão de elétrons de baixa energia

O desenvolvimento de um canhão de elétrons é um processo complicado, pois embora a teoria envolvida seja relativamente simples, a determinação da ótica eletrônica e dos potenciais envolvidos necessita tempo de experimentação e simulação. A teoria da óptica de elétrons está discutida em diversos livros textos⁴⁴⁻⁴⁹ e não entraremos em detalhes.

Tem-se que um feixe de elétrons de baixa energia e a uma energia fixa representa um compromisso entre dois requerimentos a princípio incompatíveis: alta densidade de corrente e a baixa divergência angular.

A baixa divergência angular impõe um limite para a densidade de corrente observada sendo que no desenvolvimento de sistemas de baixas energias é necessário compreender as limitações impostas ao perfil e a densidade do feixe de elétrons. Tem-se que a conservação de corrente ao longo do caminho do feixe pode ser expressa pela lei de Helmholtz-Lagrange:

$$V_1^{1/2} \text{sen} \theta_1 = M V_2^{1/2} \text{sen} \theta_2 \quad (3.2)$$

Essa expressão relaciona a energia do feixe com o alargamento angular (ângulo pincel) característico do feixe e com sua magnificação M . Para muitos sistemas práticos o ângulo pincel é pequeno e é válida a aproximação $\text{sen} \theta \approx \theta$. A óptica baseada nessa aproximação é chamada de óptica gaussiana ou paraxial.

Por outro lado, para feixes gerados termoionicamente mostra-se que a intensidade máxima de elétrons, limitada pelo efeito da carga espacial, que pode ser extraída é proporcional ao potencial aplicado ao anodo (A):

$$I \propto (r_a / d)^2 V_a^{3/2} \quad (3.3)$$

onde r_a é o raio da fenda do anodo, d é a separação catodo-anodo e V_a é o potencial do anodo. Com efeito, se observa que para se obter altas intensidades de corrente torna-se necessário um alto potencial de extração.

Para a obtenção de feixes de baixas energias torna-se então conveniente usar canhões de múltiplos estágios: extrair os elétrons do catodo (filamento) a uma alta voltagem e então desacelerá-lo até uma determinada energia e divergência angular conveniente. Essa desaceleração é feita com o uso de lentes eletrostáticas.

A quantidade de eletrodos de uma lente eletrostática é a princípio determinada pelo controle que desejamos sobre as características do feixe. Obrigatoriamente dois graus de liberdade são necessários para controlar simultaneamente duas grandezas tais como a energia e posição da imagem e isso implica em ter duas razões de voltagens variáveis e conseqüentemente uma lente de três elementos^{44,45}. Se, além disso, for necessário ter o controle da magnificação (M), por exemplo, deveremos ter no mínimo três razões de voltagens variáveis (uma lente de quatro elementos).

Tem-se que em geral os potenciais do primeiro e do último elemento são responsáveis pela definição da energia do feixe enquanto os potenciais intermediários são responsáveis pelo efeito de focalização. Neste projeto optou-se pelo uso de lentes de fendas. As características dessas lentes são determinadas pela razão entre o diâmetro (D) das fendas e a separação (A) entre elas.

Visto que estamos interessados no controle da energia e da magnificação do feixe que deve ser focalizado sobre uma região fixa no espaço (centro de colisão) optamos por construir um sistema formado por duas lentes eletrostáticas de três elementos cada conforme

pode ser observado na figura 3.6. Como se observa na figura a primeira lente é composta pelos elementos $L1$, $L2$ e $L3$ e a segunda lente composta pelos elementos $L4$, $L5$ e $L6$.

Além das fendas que caracterizam as lentes, duas outras são necessárias para definir o feixe de elétrons. Temos que uma fenda, chamada de janela (W), é necessária para caracterizar o ângulo do feixe α com relação ao eixo óptico do sistema de lentes (eixo de simetria), e outra fenda, chamada de pupila (P), deve ser usada para definir o ângulo pincel (θ) do feixe. Observa-se na figura 3.6 as posições das fendas (W e P) necessárias para definir o feixe de elétrons. Nota-se que somente duas fendas são necessárias.

Conforme mostrado na figura 3.6, para o posicionamento do feixe eletrônico sobre a região de colisão e para corrigir eventuais efeitos de potenciais espúrios, foram colocados dois sistemas de deflexões eletrostáticas $Q1$ e $Q2$ (quadrupolos elétricos), cada um deles constituído por dois pares de eletrodos perpendiculares. Com isso é possível efetuar ajustes na posição do feixe nas coordenadas x-y.

Como fonte de elétrons, optamos por um sistema de simples construção (triodo). Basicamente o sistema é formado por um filamento de tungstênio (F) responsável pela emissão de elétrons por efeito termiônico; por uma grade (G), responsável pela modulação (intensidade) e pelo anodo (A), responsável pela extração dos elétrons da região do filamento (catodo) formando assim um feixe. Temos que a energia do feixe é determinada pelo potencial aplicado ao catodo (considerando-se que o potencial na região de colisão é zero). Com base na equação 3.3, e considerando um potencial de extração de 100 V escolhemos $r_a=0,5$ mm e $d=2$ mm, obtendo-se uma razão $r_a/d=0,25$.

Visando a produção de feixes de baixas energias (tipicamente de 10 eV) inicialmente projetou-se para que os elétrons provenientes do sistema de extração fossem desacelerados por um fator de 0,5 pela primeira lente, e por um fator de 0,2 pela segunda lente. Com isso podemos obter feixes com energias finais de 10 eV.

Seguindo esse raciocínio, buscamos determinar as dimensões do canhão e a posição das fendas de forma a conseguir condições razoáveis à obtenção de feixes dentro do intervalo de energias de 10 a 100 eV. De forma a minimizar efeitos devido ao desvio da aproximação de óptica paraxial as dimensões das lentes foram determinadas considerando-se um *fator de filling* menor que 50%. Esse fator é dado por⁴⁴:

$$FF = \frac{2\theta p}{D} < 50\% \quad (3.4)$$

Nesse fator p é a distância do *objeto* (definido pela posição da fenda P) ao centro da lente, θ é o ângulo pincel do feixe e D é o diâmetro da fenda que caracteriza a lente. Impomos inicialmente para as dimensões da lente $D=4\text{ mm}$ e $A=2\text{ mm}$. Dessa forma a posição das fendas e das lentes foi determinada. Os potenciais de operação foram determinados empiricamente buscando-se maximizar a corrente de elétrons produzida. Com esse novo canhão feixes de elétrons de 10 eV com correntes de $100\text{-}200\text{ nA}$ têm sido obtidos. Na figura 3.8 mostramos o esquema do circuito eletrônico para alimentação dos elementos do canhão.

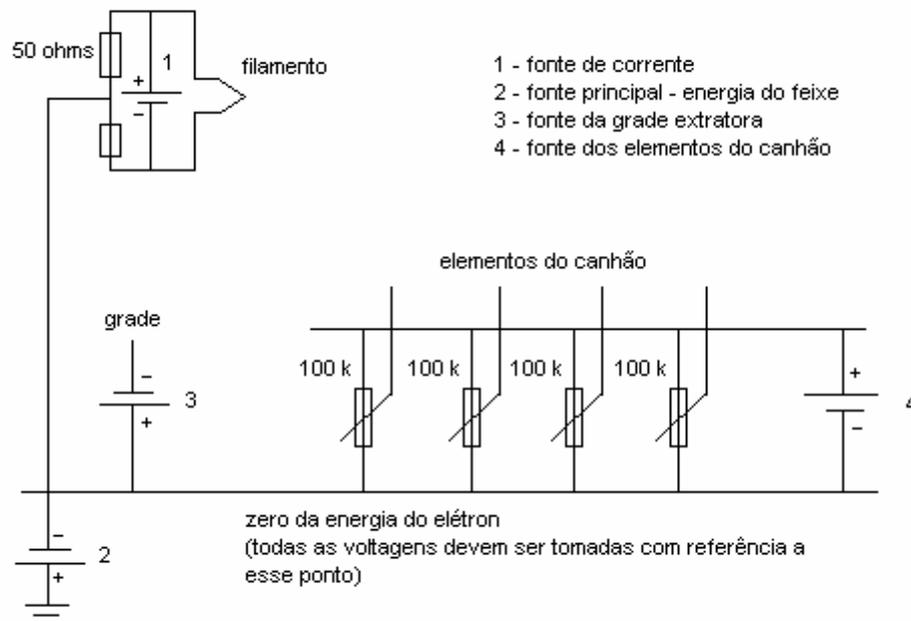


FIGURA 3.8: Esquema elétrico do circuito de alimentação do canhão de elétrons de baixas energias.

3.3.4 Defletor magnético

Em geral as medidas de SCD encontradas na literatura são limitadas dentro de um intervalo angular tipicamente entre 5° e 140° . Próximo do ângulo zero não é possível discriminar a contribuição do feixe primário e próximo a 180° é impossível que o analisador e

o canhão de elétrons ocupem a mesma região no espaço. Entretanto um aprimoramento tecnológico desenvolvido na Universidade de Manchester permite que medidas de SCD sejam estendidas até o ângulo de 180° . Essa técnica foi desenvolvida por Read e Channing⁵⁰ e teve sua viabilidade demonstrada por Zubek et al.⁵¹ que obtiveram resultados de SCDEA para o átomo de Ar no intervalo angular de 30° a 180° para elétrons com energia de impacto de 10 eV.

A técnica se baseia na produção de um campo magnético altamente localizado na região de espalhamento, cujo objetivo é alterar o ângulo de impacto do feixe de elétrons primário e do feixe de elétrons espalhados. O campo deve possuir a propriedade de cair rapidamente com a distância de forma a não influenciar na operação do canhão de elétrons e do analisador. Isso é conseguido com um conjunto de solenóides cujo centro coincide com o centro de colisão sendo a geometria escolhida de tal forma que os primeiros quatro termos da expansão em multipolos que caracterizam o campo magnético gerado sejam nulos. Mostra-se que o campo gerado por esse sistema apresentará uma dependência em r^{-7} a partir do centro de colisão caindo rapidamente com a distância.

Tendo em vista as vantagens introduzidas por essa técnica, no presente trabalho nós introduzimos uma primeira versão do defletor magnético no EEBE. Utilizamos um conjunto formado por dois pares de solenóides coaxiais conforme descrito por Read e Channing sendo que em nosso caso cada solenóide foi constituído por 50 espiras (fio 31 AWG). Para garantir que o campo magnético gerado não afete outras partes do espectrômetro tais como analisador e canhão de elétrons os solenóides foram blindados com um material de alta permeabilidade magnética (μ -metal).

Na figura 3.9 observa-se uma ilustração da ação sofrida pelos elétrons no campo do sistema de solenóides. O feixe incidente é desviado de sua trajetória inicial e incide sobre o alvo em um ângulo que depende do campo magnético imposto. Da mesma forma os feixes espalhados em diferentes ângulos sofrem o mesmo desvio. Na figura a linha superior representa o feixe incidente, enquanto que as linhas da direita e da esquerda representam respectivamente os elétrons espalhados a 0° e 180° . A linha inferior representa os elétrons espalhados à 90° .

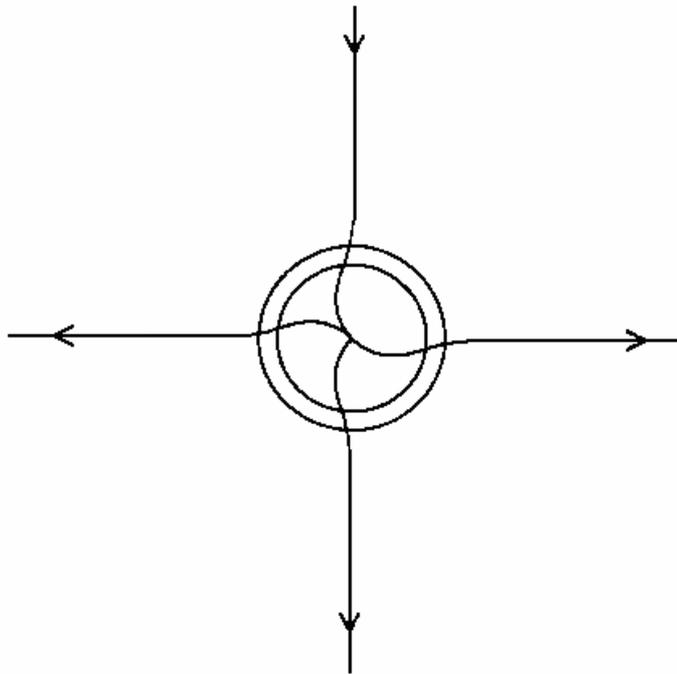


FIGURA 3.9: Esquema do funcionamento do defletor magnético formado por dois pares de bobinas circulares coaxiais.

O campo apresenta essa propriedade devido ao fato de que em um campo de simetria axial o momento generalizado (em coordenadas polares cilíndricas) que é dado por:

$$\pi_{\phi} = m\rho^2 \frac{d\phi}{dt} + e\rho A_{\phi} \quad (3.5)$$

é uma quantidade conservada. Nesta expressão ρ e ϕ são as coordenadas do elétron, m e e são a massa e a carga respectivamente, e A_{ϕ} a componente do potencial vetor magnético. Esse fato impõe que o elétron passe pelo eixo de simetria visto que ambos os termos do lado direito da equação 3.5 são nulos tanto para elétrons incidentes a partir de uma região de campo nulo ($A_{\phi} = 0$; $d\phi/dt = 0$) quanto para aqueles que passam pelo eixo de simetria ($\rho = 0$).

Particularmente com relação a medidas de SCDEA esta técnica aprimora a obtenção de seções de choque integrais e de transferência de momento a partir dos dados de SCDEA.

No presente trabalho o ângulo de deflexão é determinado buscando-se recuperar o feixe incidente monitorado pelo coletor de Faraday antes da aplicação do campo. Quando a bobina é ligada o feixe é defletido. Variando-se a posição do canhão procura-se recuperar o feixe e com isso determina-se a deflexão obtida. A figura 3.10(a) mostra a distribuição espacial do feixe de elétrons para energia de impacto de 30 eV obtida variando-se a posição angular do canhão de elétrons em relação ao coletor de Faraday na ausência de campo magnético gerado pelas bobinas. Deve-se notar que a largura da distribuição observada é afetada pelo cone de aceitação do coletor que é bastante amplo, determinado por uma fenda de 2 mm colocada em sua frente. Na figura 3.10(b) observa-se a distribuição obtida na presença de um campo magnético que determinou a deflexão do feixe de 32° . Nota-se que a distribuição dos elétrons apresenta uma LTMA semelhante a anterior, portanto, não sendo afetada significativamente pela presença do campo magnético.

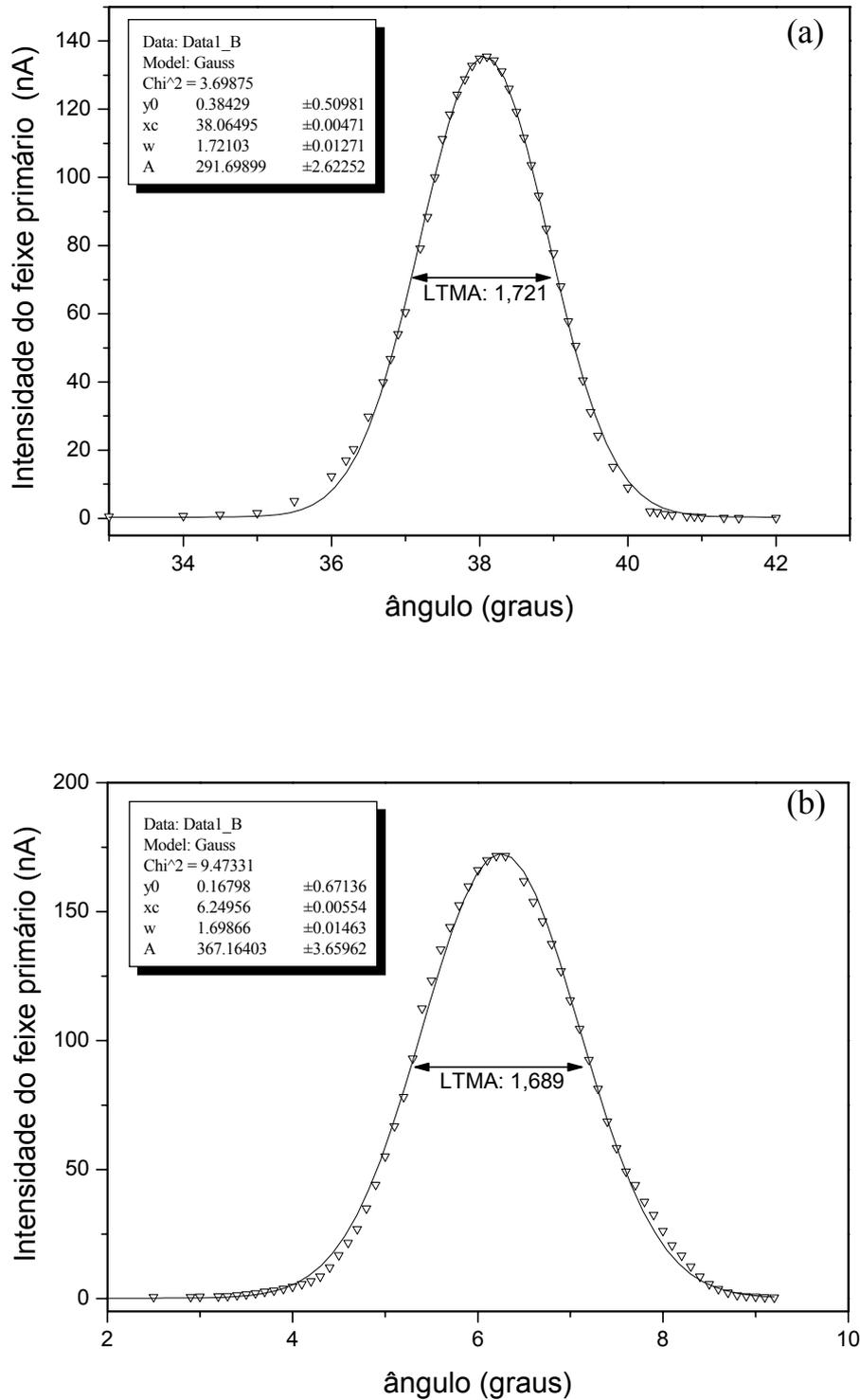


FIGURA 3.10: Distribuições espaciais do feixe de elétrons incidente obtidas com o coletor de Faraday para elétrons com energia de 30 eV; O eixo das ordenadas mostra o ângulo nominal. (a) Medida direta; (b) Medida após uma deflexão de 32° obtida com o defletor magnético.

3.4 Teste e desempenho do espectrômetro de baixas energias

Na figura 3.11 mostra-se um resultado de SCDEA para elétrons de 30 eV espalhados por átomos de argônio. Os resultados foram obtidos usando-se o defletor magnético. As seções de choque foram normalizadas à escala absoluta usando-se o gás hélio como padrão²⁴ para o ângulo de 40° e a curva relativa foi normalizada conforme o procedimento discutido no capítulo 5. Observa-se uma concordância muito boa entre nossos resultados e os dados existentes na literatura⁵². Esses resultados mostram o bom desempenho do canhão de elétrons para essa energia. Entretanto, fazendo-se uso do defletor magnético, tem-se que o ângulo máximo medido é próximo de 120°. Entendemos que para a obtenção de resultados para ângulos maiores, é necessária a aplicação de um campo magnético maior o que se obtém com o uso de correntes maiores passando pela bobina. Entretanto problemas de aquecimento excessivo foram observados limitando-se assim o uso da técnica. Por outro lado os dados obtidos são encorajadores e mostram o potencial desta técnica em trabalhos futuros.

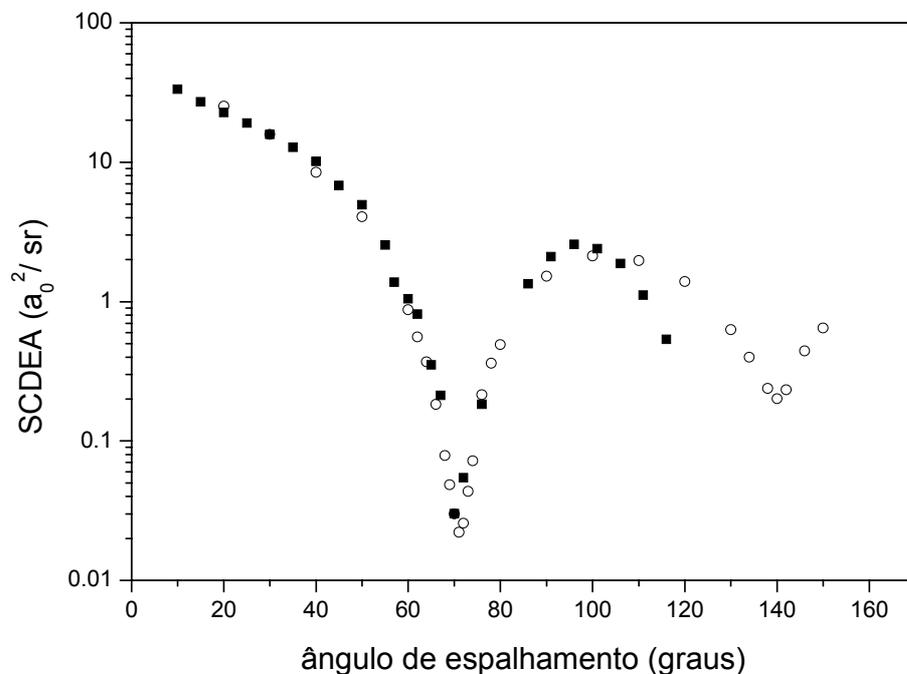


FIGURA 3.11: Resultados de SCDEA para o espalhamento de elétrons de 30 eV por átomos de argônio obtidos com o uso do defletor magnético; (■) nossos resultados; (○) dados experimentais de Williams e Willis⁵².

CAPÍTULO 4

O PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E OBTENÇÃO DE DADOS

4.1 Procedimento experimental para determinação das SCDEA

O típico procedimento adotado para a realização das medidas de SCDEA neste trabalho foi o seguinte. Considerando-se um determinado gás, são feitas medidas relativas da distribuição angular dos elétrons espalhados medindo-se a intensidade espalhada (I_e) em função do ângulo de espalhamento para cada energia de impacto. De forma a eliminar contribuições espúrias à intensidade espalhada devidas ao espalhamento por gases não localizados e superfícies internas do espectrômetro (background), efetuava-se sob as mesmas condições experimentais a medida da intensidade (I_b) de elétrons espúrios. Para isso permitte-se que o gás entre por uma entrada lateral de forma que seja distribuído uniformemente pela câmara de espalhamento (veja seção 3.2.4). A distribuição angular final dos elétrons espalhados pelo feixe gasoso é dessa forma dada por:

$$I(\theta) = I_e(\theta) - I_b(\theta) \quad (4.1)$$

Para cada gás estudado, e para cada energia de impacto, essas medidas foram realizadas diversas vezes de forma a ter bem definido a distribuição angular. As medidas foram sempre realizadas dentro do intervalo de pressões entre 2 e 10 Torr. A dependência linear da intensidade espalhada em função da pressão foi verificada de forma a garantir a condição de espalhamento simples do elétron por uma única molécula. O resultado final para a medida relativa é tido como a média das várias medidas realizadas.

Na seqüência, as medidas relativas foram normalizadas aos valores absolutos através do procedimento exposto a seguir. Para a obtenção de um fator de normalização reescrevemos a equação 2.8 como:

$$\frac{SCD_x}{SCD_{pdr}}(\theta) = \frac{\frac{I_x}{I_{pdr}}(\theta)}{\frac{n_x}{n_{pdr}} \left(\frac{M_x}{M_{pdr}} \right)^{1/2}} = C(\theta) \quad (4.2)$$

Tem-se que o fluxo gasoso n é uma função da pressão sendo que um estudo sistemático dessa dependência para feixes gerados em experimentos de colisão foi feito por Sagara e Boesten⁵³. No presente trabalho, para a determinação do fluxo foi adotado um procedimento análogo ao descrito por Khakoo et al.⁵⁴.

Considerando o caso do gás ideal, tem-se que a taxa de variação da pressão do gás que entra na câmara de espalhamento através do capilar a partir de um reservatório de volume V e temperatura constante T é dada por:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{1}{V} \left(n_1 - n_2 \right) k_B T \quad (4.3)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, n_1 é a taxa de variação do número de moléculas que entram no reservatório e n_2 é a taxa de variação do número de moléculas que saem do reservatório. A taxa n_2 mede também o número de moléculas que entra na câmara de alto-vácuo. No equilíbrio ($t \rightarrow \infty$) tem-se que $n_1 = n_2 = n$. A equação 4.3 admite como solução:

$$P = P_\infty [1 - \exp(-\alpha(t - t_0))] \quad (4.4)$$

onde α é a condutância do sistema. A pressão P_∞ é o valor no qual é realizada a medida da intensidade espalhada. Nos equipamentos utilizados, esse valor é atingido em aproximadamente 20-30 minutos.

Um exemplo dos resultados da variação da pressão com o tempo para os gases NO e N₂ pode ser vista na figura 4.1. Os dados experimentais são ajustados pela equação 4.4 de forma a determinar P_∞ e α . Pode-se mostrar que no equilíbrio o fluxo gasoso está associado aproximadamente a esses dois valores por:

$$n \cong \frac{V\alpha}{k_B T} P_\infty \quad (4.5)$$

Visto que estamos interessados na razão entre fluxos não é necessário determinar o volume do reservatório de gás uma vez que o mesmo se cancela ao usarmos a expressão 4.2.

De forma a garantir a aplicabilidade da TFR, se impôs que durante a medida as pressões dos gases x e pdr estivessem relacionadas aproximadamente de acordo com a equação 2.10. Para isso, em geral, foram utilizados os diâmetros de esfera rígida extraídos da constante de van der Waals⁵⁵.

Dessa forma, determinada a razão entre as intensidades espalhadas e os fluxos para ambos os gases (x e pdr), o valor de $C(\theta)$ foi obtido em geral para os ângulos de 20° e 30° . A partir disso, fazendo uso da SCD_{pdr} as SCD_x são obtidas para esses ângulos.

Definiu-se o fator de normalização como:

$$FN = \frac{SCD_x^R(\theta)}{SCD_x(\theta)} \quad (4.6)$$

sendo que o índice R se refere à medida relativa obtida no início do procedimento. O fator FN é o parâmetro de escala usado para normalizar a medida relativa. Embora a SCDEA dependa do ângulo de espalhamento a razão dada pela equação 4.6 deve necessariamente ser independente do mesmo. Assim sendo, a determinação do FN em dois ou mais ângulos de espalhamento é feita com o propósito de verificar e evitar eventuais erros sistemáticos.

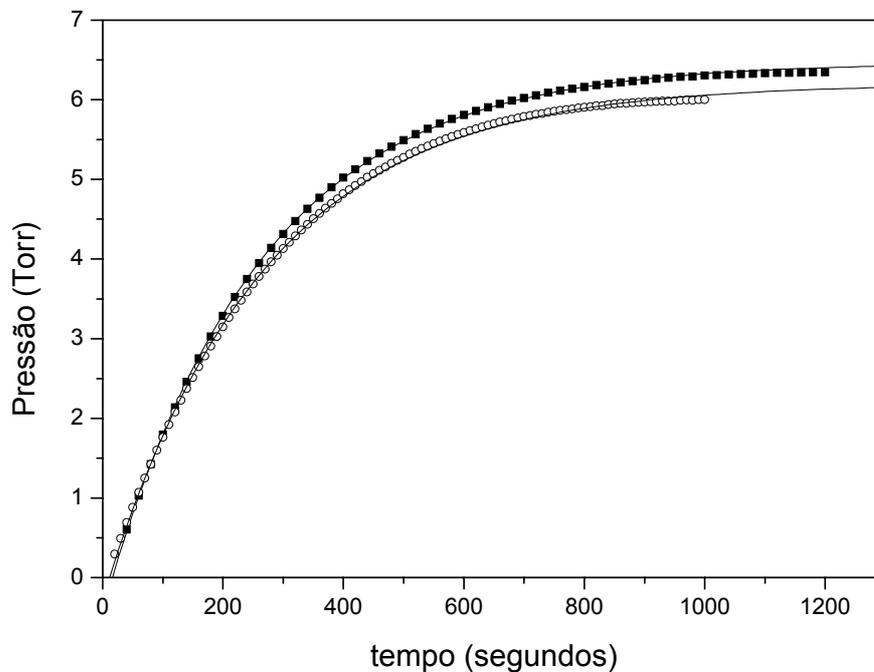


FIGURA 4.1: Variação da pressão na linha de gás com o tempo de aquisição. (■) N₂, $\alpha = 0.00389$; (○) NO, $\alpha = 0.00381$; (—) ajuste pela função 4.4.

4.2 Procedimento de ajuste e extrapolação das SCDEA

Para se extrair dos resultados experimentais de SCDEA valores de SCIE e SCTM, é necessário extrapolar os resultados para 0° e 180° , visto que a medida é realizada dentro de um intervalo angular limitado (10° - 130°). É conhecida na literatura a dificuldade do procedimento^{56,57} visto que não se pode afirmar qual é a função de ajuste adequada.

Uma forma conveniente de extrapolar as seções de choque que tem sido relatada com maior frequência é considerar como função de ajuste uma expressão do tipo⁵⁶:

$$f(\theta, k) = \frac{N(k)}{2ik} \left[\sum_{l=0}^L (2l+1)(S_l(k) - 1)P_l(\cos\theta) + f_B^L(\theta) \right] \quad (4.7)$$

onde $P_l(\cos\theta)$ são os polinômios de Legendre, $S_l(k)$ é a função de espalhamento⁴ e:

$$f_B^L(\theta) = -2ik\pi\alpha \left[\frac{1}{2} \sin \frac{\theta}{2} + \sum_{l=0}^L \frac{(2l+1)P_l(\cos\theta)}{8l^3 + 12l^2 - 2l - 3} \right] \quad (4.8)$$

é a primeira aproximação de Born para a interação de longo alcance devida ao potencial de polarização α/r^4 , considerado para $l > L$, sendo α a polarizabilidade do alvo. As seções de choque são então dadas por:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta)|^2 \quad (4.9)$$

O uso do parâmetro $N(k)$ tem sido dado⁵⁶ como necessário para o sucesso do procedimento de ajuste em alguns casos, mas o seu uso a princípio é arbitrário⁵⁶. Embora seu uso tenha a vantagem de dar maior flexibilidade ao procedimento de ajuste, no presente trabalho, foi considerado como $N(k)=1$. O parâmetro L é selecionado tão pequeno quanto possível de forma a obter um comportamento suave para a curva ajustada compatível com a incerteza experimental.

Deve-se ressaltar que a aplicação de uma expansão em ondas parciais como fórmula de ajuste para moléculas é puramente empírica, mas que têm mostrado ser de grande valor prático na análise de dados de espalhamento de elétrons. Em particular para baixas energias, o método pode ser justificado pelo grande valor do comprimento de onda de de Broglie do elétron incidente (12.3×10^{-10} m para elétrons de 1 eV) o que torna o processo de espalhamento pouco sensível à detalhes da geometria molecular⁵⁷. A equação 4.7 tem sido

aplicada com algum sucesso não apenas para moléculas pequenas com simetria aproximadamente esférica^{58,59}, como por exemplo CH₄ e CF₄, mas também para alvos mais complexos^{60,61} como C₂H₆ e C₃H₈.

Usando-se as expressões 4.7 e 4.9, o procedimento de ajuste pode ser feito através de um método de minimização da função χ^2 que é definida como⁶²:

$$\chi^2 = \sum_i \left\{ \frac{1}{\sigma_i} (y_i - y_0(x_i))^2 \right\} \quad (4.10)$$

onde y_i representam os pontos experimentais (SCDEA) e $y(x_i)$ representa a função de ajuste (equação 4.7) calculada nos pontos x_i (ângulo de espalhamento). Fazendo uso desse formalismo desenvolvemos um programa em linguagem FORTRAN onde a equação 4.7 é ajustada aos pontos experimentais utilizando-se o algoritmo de Marquardt⁶². Para verificação da validade do procedimento testes computacionais foram feitos buscando-se reproduzir dados da literatura⁵⁶ sendo que bons resultados foram obtidos.

4.3 Análise e estimativa das incertezas experimentais

Os erros totais estimados para as medidas de SCDEA foram obtidos através do procedimento padrão de propagação de erros⁶² considerando-se que:

$$\delta^2 = \delta_p^2 + \delta_n^2 + \delta_r^2 \quad (4.11)$$

Nessa expressão δ_r está relacionado com a incerteza na medida relativa, δ_n representa o erro devido ao processo de normalização e δ_p representa o erro associado ao valor da SCDEA do gás padrão.

Temos que o erro da medida relativa (intensidade espalhada) está associado a diversos fatores. Por exemplo, as flutuações do feixe de elétrons incidente e da pressão do gás, a incerteza na leitura dos equipamentos de medida, espalhamento devido às superfícies internas do espectrômetro e gases não localizados (background), bem como ao erro estatístico associado ao processo de detecção dos elétrons espalhados. A avaliação desses fatores leva às seguintes estimativas:

1. Erro estatístico associado à medida: $< 3\%$
2. Espalhamento de background: 1%
3. Incerteza no ângulo zero: 1%
4. Campo magnético residual: $< 1\%$
5. Incerteza na leitura do Baratron e flutuação da pressão: $0,2\%$
6. Flutuação do feixe incidente e incerteza na escala de leitura do eletrômetro: 2%

Assim sendo, o erro total associado à medida relativa foi estimado em cerca de 4% . Ao procedimento descrito na seção 4.1 associado à determinação do fluxo gasoso foi estimado uma incerteza de cerca de 4% e o erro devido ao processo de normalização, obtido considerando-se a propagação de erros, foi estimado em 8% . Essas incertezas associadas à incerteza nos valores de seções de choque do gás padrão levam aos erros totais creditados aos valores de SCDEA que são apresentados no capítulo 5.

CAPÍTULO 5

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 Introdução

Neste capítulo são apresentados valores de SCDEA para moléculas de OCS, CO₂, CH₄, NO, N₂O, CHF₃ e C₂F₆, em comparação com valores experimentais e teóricos existentes. Além disso, são também apresentados valores de SCIE e de SCTM. Os conjuntos de SCDEA, SCIE e SCTM visam fornecer informações sobre colisões elásticas de elétrons em amplo intervalo de energias, para importantes gases atmosféricos e usados em reatores por plasmas. Os valores absolutos de seções de choque foram obtidos com o uso da técnica de fluxo relativo, discutida em detalhes no capítulo 2. Entretanto, em nossos experimentos uma importante modificação foi adotada, ou seja, as pressões utilizadas para os gases foram cerca de 10 vezes maiores que os valores normalmente indicados para essa técnica. Na próxima seção são apresentados e discutidos os resultados de estudos que mostram a viabilidade do procedimento adotado.

5.2 Considerações sobre o uso da TFR

O fundamento básico para aplicação da TFR é que os feixes gasosos individualmente formados pela substância em estudo e pelo gás adotado como padrão de calibração sejam praticamente idênticos. De acordo com o modelo de efusão molecular a distribuição espacial das moléculas que passam através de um orifício de um reservatório de gás para o vácuo independe das respectivas propriedades moleculares tais como massa e

diâmetro. Ou seja, independente da espécie gasosa utilizada se observaria a mesma distribuição. Entretanto, a validade desse modelo exige baixas pressões de trabalho, geralmente menores que 0,1 Torr. Esse é o regime de fluxo molecular em que as propriedades da espécie gasosa não afetam o resultado. Isso é facilmente compreendido uma vez que nesse regime de trabalho é grande o livre caminho médio das moléculas com relação ao comprimento do capilar ($\lambda > L$) de forma que as colisões intermoleculares são desprezíveis não afetando o perfil do feixe gasoso.

Conforme discutido no capítulo 2, a TFR se baseia em uma condição de semelhança dos feixes gasosos, que segundo Olander e Kruger³¹ implica em $\lambda > d$ (condição 2.9). No regime de fluxo que foge dessa condição o comportamento entre feixes de espécies gasosas diferentes pode apresentar desvios, não garantindo a igualdade de distribuições. Por outro lado, parece razoável supor que espécies gasosas semelhantes apresentem o mesmo comportamento para os feixes gasosos mesmo para regimes de fluxos diferentes do regime assumido para a aplicabilidade da TFR. Além disso, tem-se que melhores condições experimentais, tais como um maior controle da pressão no reservatório de gás e uma estatística de contagem de elétrons espalhados maior são obtidos com o uso de pressões maiores em geral fora da condição 2.9.

De fato, realizamos estudos para verificar essa possibilidade. Mais especificamente, realizamos uma série sistemática de medidas em que a SCDEA do gás nitrogênio foi determinada com o uso da TFR com 5 diferentes padrões de calibração (Ne, Ar, Kr, Xe e CH₄) em regimes de fluxo não molecular. Tanto o gás N₂ quanto os padrões escolhidos tem valores de SCDEA bem conhecidos na literatura sendo que, com exceção da molécula de CH₄, todos os demais foram estudados por processos de medidas diretas, independente de qualquer outro tipo de normalização. Assim sendo, a comparação dos resultados obtidos para a molécula de N₂ com dados da literatura é feita para se testar a validade da hipótese assumida.

Para este estudo o EEEI foi utilizado sendo, portanto, que os capilares que formam o feixe gasoso têm razão de aspecto $\gamma = 0,01$. Segundo Olander e Kruger, tem-se então que a TFR é válida neste caso se $Kn_L > 0,01$. Procuramos investigar o comportamento das SCDEA do gás nitrogênio, usando diferentes padrões (Ne, Ar, Kr, Xe e CH₄) em regimes de pressões entre 2 e 10 Torr que correspondem em nosso caso a números de Knudsen (Kn_L) entre 0,02 e 0,002. Utilizamos os valores obtidos por Jansen et al.²⁴, com incerteza estimada em 6.5%, para os gases Ne, Ar, Kr, Xe. Com o uso desses padrões estimamos que os erros em

nossos valores de SCDEA são de cerca de 11%. Para as medidas com CH₄, utilizamos os dados de Sakae et al.⁶³ que apresentam uma incerteza de 10% sendo que nossas medidas com o uso desse padrão apresentam portanto, um erro de 14% .

Uma amostra dos resultados é apresentada nas figuras 5.1 e 5.2 onde se observa uma excelente concordância entre nossos dados com os dados absolutos de Jansen et al.²⁴ e DuBois e Rudd⁶⁴ .

Com relação à aplicabilidade da TFR, os dados obtidos vão ao encontro das observações de Nickel et al.³⁰ que argumentam que a condição 2.10 não necessita ser rigorosamente seguida se o volume de espalhamento estiver totalmente contido no cone de aceitação do analisador de velocidades de elétrons, condição essa válida para nosso espectrômetro.

Conforme se observa nas figuras mesmo sendo a massa do padrão significativamente diferente da massa do N₂ (28 uma), como a exemplo dos resultados obtidos com o uso do Kr (83,80 uma) e do CH₄ (16 uma), bons resultados ainda foram obtidos. Esses resultados vão ao encontro dos resultados obtidos por Buckman et al.³² conforme discutido no capítulo 2. Entretanto, os dados de Buckman et al. mostram um comportamento diferente para gases mais leves, tais como He e H₂, em relação aos outros gases principalmente à medida que o livre caminho médio diminui (a pressão aumenta) e a distância da saída da fonte aumenta. Portanto, tendo em vista essas observações entendemos que ao se trabalhar em regimes de pressões maiores melhores resultados podem ser garantidos se as massas do gás cuja SCDEA se quer medir e do padrão forem semelhantes de forma a evitar possíveis desvios entre os perfis dos feixes gasosos.

Concluimos que dentro das incertezas experimentais as SCDEA obtidas para o gás N₂ são independentes da escolha do gás padrão dentro do intervalo $0,002 < Kn_L < 0,02$. Portanto, valores razoáveis de SCDEA podem ser obtidos fazendo uso de padrões dentro do intervalo de massa molecular considerado e dentro de nossas condições experimentais, mesmo em condições de fluxo gasoso onde $0,002 \leq Kn_L \leq \gamma$.

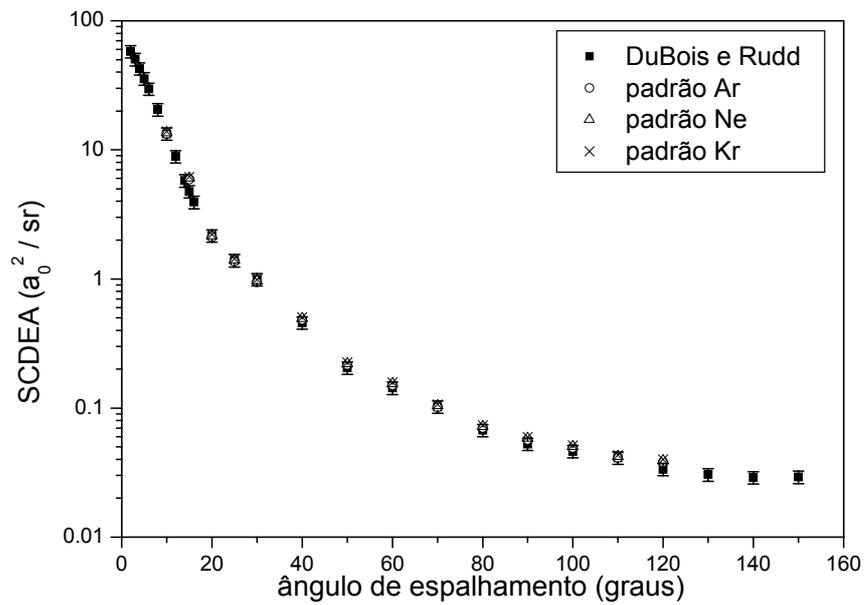


FIGURA 5.1: SCDEA para a molécula de N₂ para elétrons incidentes de 500 eV. Nossos resultados normalizados com o uso dos padrões Ne, Ar e Kr são comparados com os resultados de DuBois e Rudd⁶⁴.

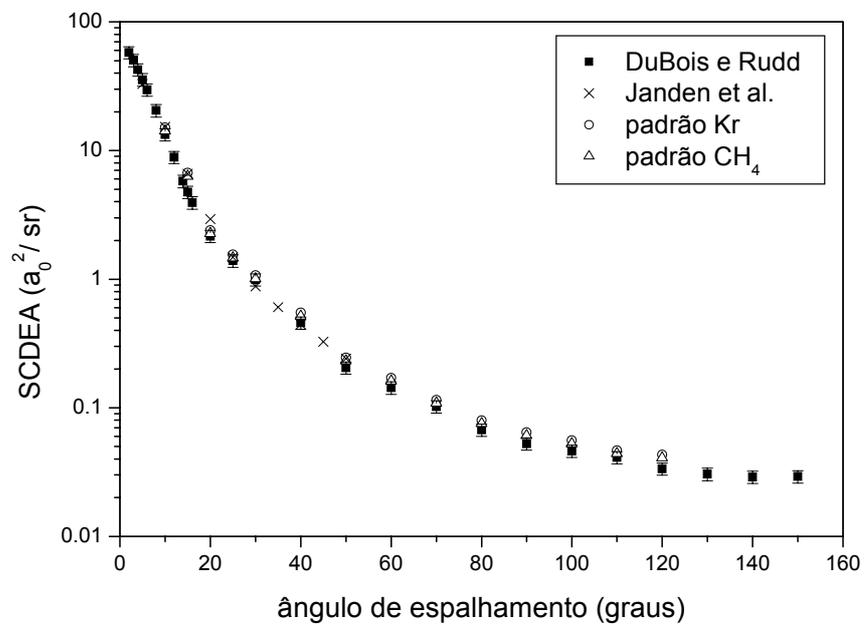


FIGURA 5.2: SCDEA para a molécula de N₂ para elétrons incidentes de 500 eV. Nossos resultados normalizados com o uso dos padrões Xe e CH₄ são comparados com os resultados de Jansen et al.²⁴ e DuBois e Rudd⁶⁴.

5.3 Resultados obtidos para a molécula de CH₄

A molécula de metano (CH₄) é uma espécie particularmente interessante do ponto de vista astrofísico. Metano foi identificado como uma fonte importante de absorção no infravermelho nas atmosferas de Júpiter e Saturno e também é encontrado nos planetas Urano e Netuno⁶⁵. Este gás também é muito importante em plasmas para processamento de materiais⁶⁶ e também é encontrado em dispositivos de fusão por plasma⁵⁸.

A interação de elétrons com metano é uma das mais sistematicamente estudada tanto teórica quanto experimentalmente. Do ponto de vista experimental medidas de SCD foram reportadas por diversos autores^{58,67-70}. Entretanto a maioria dos trabalhos é limitado a região de energias tipicamente abaixo de 50 eV. Na região de energias intermediárias encontra-se na literatura os trabalhos de Vuskovic e Trajmar⁷⁰ para SCDEA para energias de 20, 30 e 200 eV e de Sakae et al.⁶³ para a região de energias entre 75 e 700 eV. Podemos também citar o trabalho de Boesten e Tanaka⁵⁶ para energias de impacto entre 1,5 e 100 eV.

No presente estudo realizamos medidas de SCDEA para a molécula de metano para energias de impacto de 100, 200, 300, 400 e 500 eV. Para a obtenção dos valores absolutos foi utilizado como padrão secundário o gás neônio, cujas SCDEA foram obtidas por Jansen et al.²⁴. Os diâmetros de esfera rígida, extraídos da constante de van der Waals, são respectivamente 2,38 e 3,24 Å para o Ne e CH₄, o que implica que a razão entre as pressões para esses gases deve ser de 1,9:1 para se ter igualdade de número de Knudsen. Em virtude disso utilizamos para a normalização pela TFR pressões de aproximadamente 9,8 Torr para o Ne e 5,0 Torr para o CH₄. Essas pressões correspondem a um livre caminho médio de $\lambda = 13,2 \mu\text{m}$ e fornecem $Kn_L = 0,0026$.

Na tabela 1 mostramos os resultados obtidos. Os erros estimados para nossos valores de SCDEA são de 11%. Nas figuras 5.3 a 5.7 os resultados são comparados com dados experimentais disponíveis na literatura e com os resultados teóricos de Iga et al.¹⁸.

Os cálculos Iga et al. foram realizados considerando-se para a descrição da interação elétron-molécula, um potencial óptico complexo constituído de contribuição estática, troca, correlação-polarização e absorção (veja capítulo 1). No nível estático-troca a equação de espalhamento é resolvida para o potencial elétron-molécula calculado para funções de onda moleculares do tipo Hartree-Fock. Desta forma a assimetria do potencial elétron-molécula é levada em conta. Quanto aos potenciais de correlação-polarização e de

absorção são utilizados potenciais modelos. Aplica-se o método variacional de Schwinger para o cálculo das amplitudes de espalhamento devidas a parte real do potencial. Para o cálculo das contribuições devidas a parte imaginária do potencial (termo de absorção) usa-se a aproximação de ondas distorcidas. Veja a referência [18] para uma descrição mais detalhada do método e dos potenciais utilizados.

Observa-se na figura 5.3(a), para elétrons de 100 eV, uma boa concordância dos presentes valores com os resultados apresentados por Sakae et al. e Boesten e Tanaka, com respectivas incertezas estimadas em 10% e 15%. Nas figuras 5.3(b) a 5.5 para energias de 200 a 500 eV os valores de SCDEA são mostrados em comparação com dados de Sakae et al. e para 200 eV são também mostrados os dados de Vuskovic e Trajmar. Para 400 eV não há outros valores experimentais disponíveis para comparação. Em geral nossos dados mostram uma excelente concordância com os dados de Sakae et al. Observa-se também uma boa concordância qualitativa entre nossos dados e o resultado teórico em todas as energias estudadas. Particularmente para as energias de 300, 400 e 500 eV observa-se também um bom acordo quantitativo.

Com o intuito de obter as SCIE e SCTM, os resultados de SCDEA foram extrapolados manualmente para 0° e 180° seguindo a tendência dos resultados teóricos. Estimamos a incerteza nesse procedimento de extrapolação em cerca de 10% para pequenos ângulos e em torno de 20% para ângulos acima de 140° . Com isso estimamos uma incerteza total de cerca de 18% para as SCIE e de cerca de 20% para as SCTM. Nas figuras 5.6 e 5.7 mostramos os valores de SCIE e SCTM comparados com as determinações teóricas e experimentais em um amplo intervalo de energias. Os resultados de Sakae et al. apresentam uma incerteza de 10% enquanto os dados de Boesten e Tanaka possuem uma incerteza de 10% para as SCIE e de 5% para as SCTM. Nota-se uma excelente concordância tanto qualitativa quanto quantitativa entre os resultados apresentados.

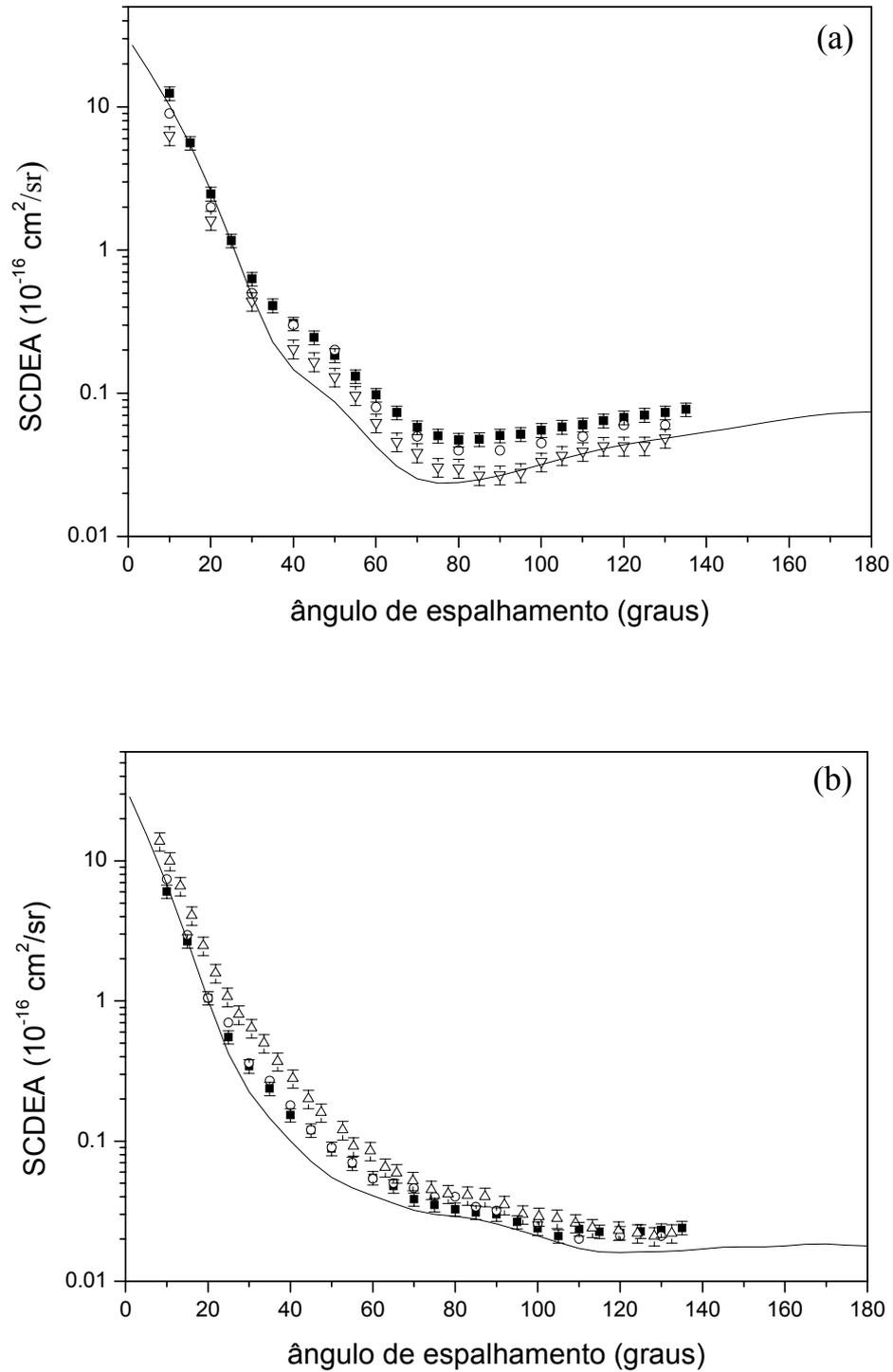


FIGURA 5.3: SCDEA para a molécula de CH_4 para elétrons incidentes de (a) 100 eV e (b) 200 eV; nossos resultados (■) são comparados com os resultados teóricos de Iga et al.¹⁸ (linha sólida). Mostra-se para comparação em (a) os dados experimentais de Sakae et al.⁶³ (○) e Boesten e Tanaka⁵⁶ (▽); em (b) mostra-se os dados de Sakae et al. (○) e Vuskovic em Trajmar⁷⁰ (△).

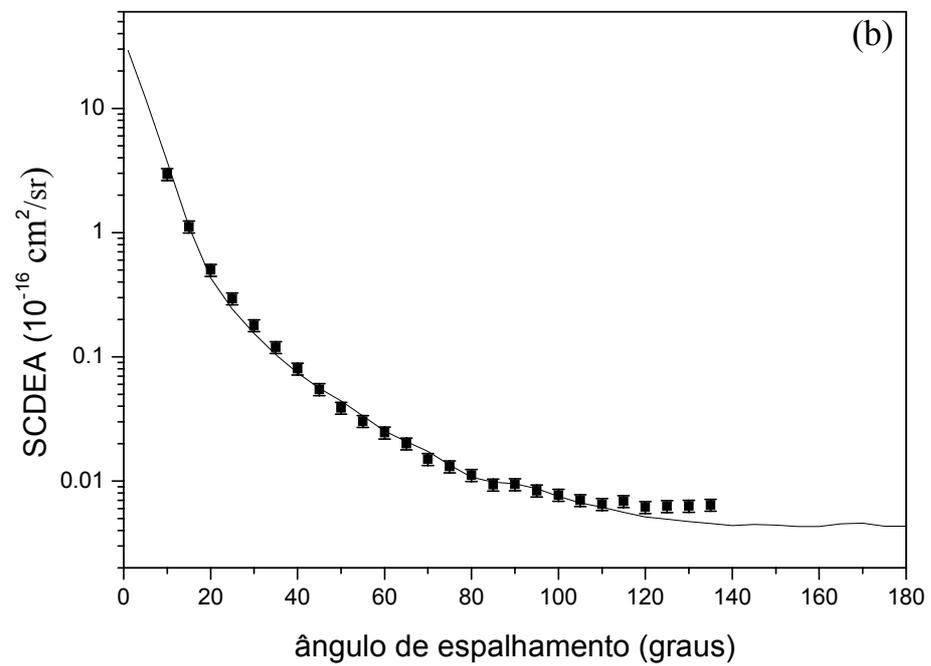
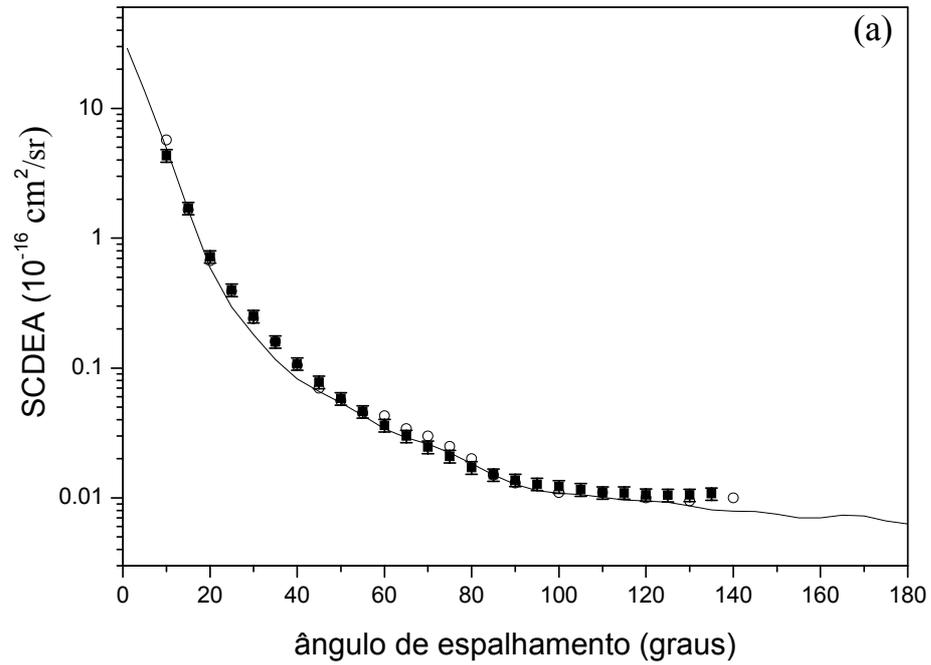


FIGURA 5.4: SCDEA para a molécula de CH_4 para elétrons incidentes de (a) 300 eV e (b) 400 eV; nossos resultados (■) são comparados com os resultados teóricos de Iga et al.¹⁸ (linha sólida). Mostra-se para comparação em (a) os dados experimentais de Sakae et al.⁶³ (○).

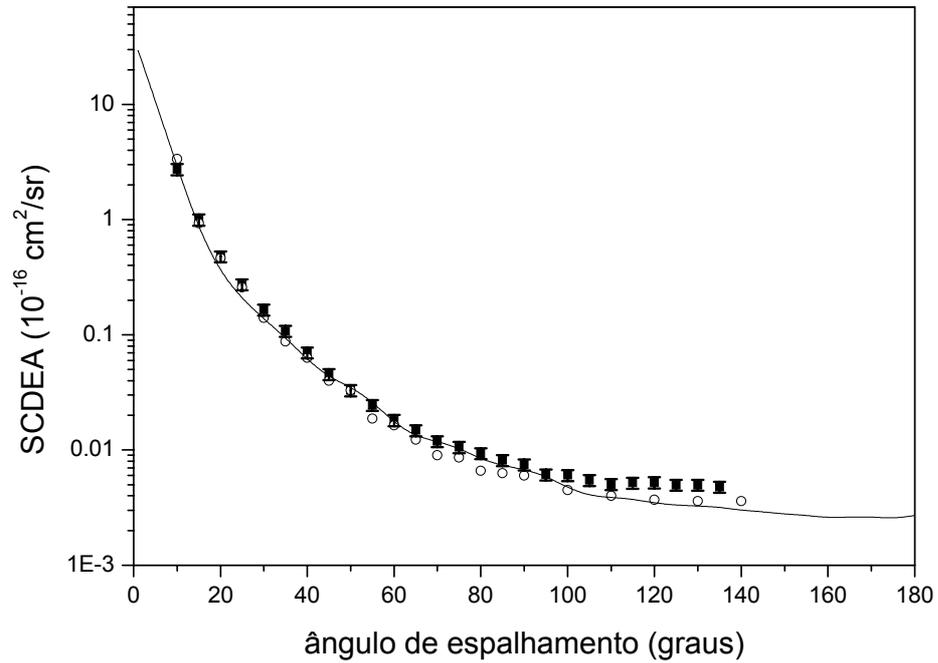


FIGURA 5.5: SCDEA para a molécula de CH₄ para elétrons incidentes de 500 eV; nossos resultados (■) são comparados com os resultados teóricos de Iga et al.¹⁸ (linha sólida) e com os dados experimentais de Sakae et al.⁶³ (○).

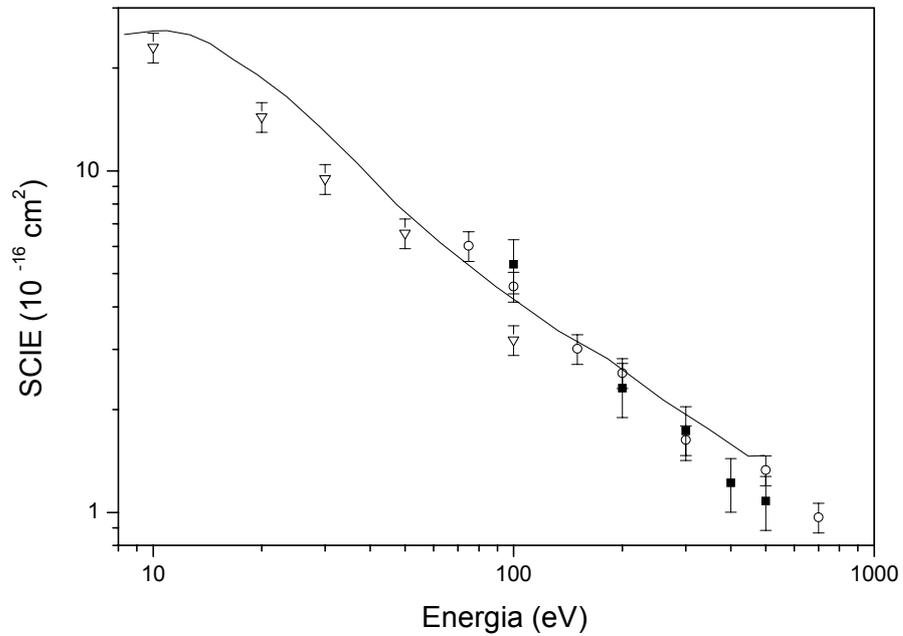


FIGURA 5.6: SCIE para a molécula de CH₄; nossos resultados (■) são comparados com os resultados teóricos de Iga et al.¹⁸ (linha sólida) e com os dados experimentais de Sakae et al.⁶³ (○) e Boesten e Tanaka⁵⁶ (▽).

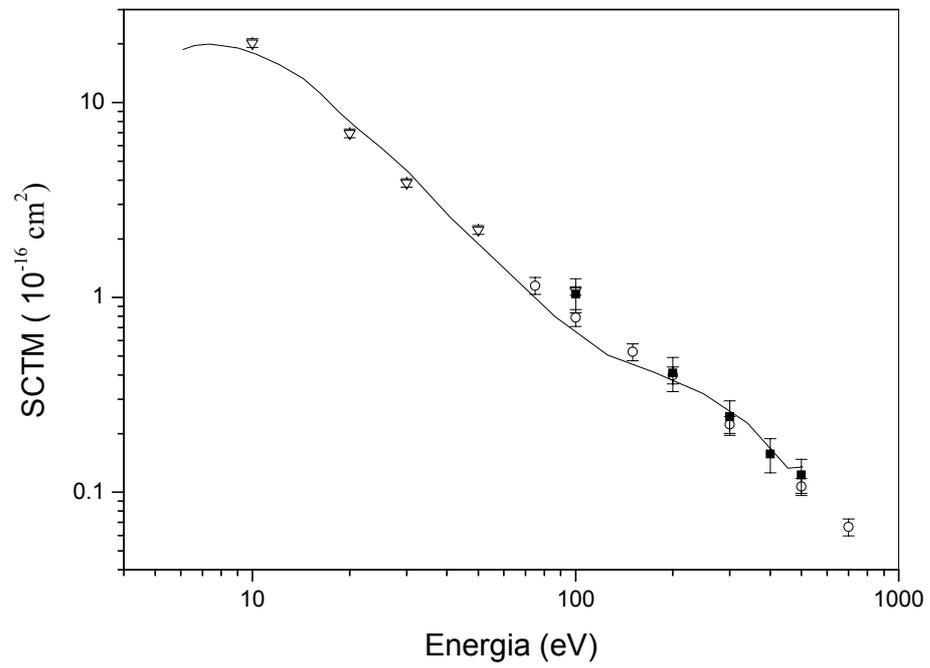


FIGURA 5.7: SCTM para a molécula de CH₄; os símbolos são os mesmos da figura 5.6.

TABELA 1: SCDEA para a molécula de CH₄ (10⁻¹⁶ cm²/sr).

Ângulo (graus)	E ₀ (eV)				
	100	200	300	400	500
10	12,442	5,508	4,263	3,018	2,795
15	5,613	2,568	1,748	1,145	0,962
20	2,472	1,030	0,726	0,513	0,458
25	1,165	0,523	0,410	0,301	0,264
30	0,635	0,334	0,256	0,183	0,163
35	0,409	0,236	0,162	0,122	0,105
40	0,306	0,151	0,112	0,082	0,069
45	0,245	0,110	0,080	0,056	0,044
50	0,184	0,082	0,062	0,040	0,032
55	0,131	0,063	0,048	0,031	0,024
60	0,097	0,052	0,038	0,026	0,018
65	0,073	0,045	0,032	0,020	0,015
70	0,058	0,038	0,026	0,015	0,012
75	0,051	0,035	0,022	0,013	0,010
80	0,047	0,032	0,018	0,011	0,009
85	0,048	0,030	0,016	0,010	0,008
90	0,051	0,028	0,014	0,009	0,007
95	0,052	0,026	0,013	0,008	0,006
100	0,055	0,024	0,012	0,008	0,006
105	0,058	0,023	0,012	0,007	0,005
110	0,060	0,022	0,011	0,006	0,005
115	0,064	0,021	0,011	0,006	0,005
120	0,068	0,020	0,011	0,006	0,004
125	0,071	0,021	0,010	0,006	0,004
130	0,073	0,021	0,010	0,006	0,004
135	0,077	0,022	0,010	0,006	0,004
SCIE	5,320	2,310	1,730	1,220	1,060
SCTM	1,040	0,410	0,245	0,157	0,123

5.4 Resultados obtidos para a molécula de OCS

Recentemente tem ocorrido uma intensificação de estudos do gás OCS relacionados principalmente com investigações sobre a atmosfera terrestre. O sulfeto de carbonila é uma fonte importante no ciclo natural da síntese do ácido sulfúrico na atmosfera não proveniente de erupções vulcânicas e, além disso, esse gás ataca a camada de ozônio. Pesquisas destacam também que a concentração de OCS é maior no hemisfério norte, sendo essa variação atribuída a fontes de origem não vulcânicas, via combustão em veículos automotivos e por emissões provenientes de regiões pantanosas⁷¹⁻⁷⁵.

Processos de colisões elásticas de elétrons para essa molécula têm sido investigados teoricamente por Lynch et al.⁷⁶ para energias entre 0 e 100 eV, por Bettega et al.⁷⁷ dentro do intervalo de 5 a 50 eV e por Michelin et al.¹⁹ para elétrons entre 0,4 e 600 eV. Experimentalmente medidas de SCDEA foram realizadas dentro do intervalo angular entre 20° e 130° por Sohn et al.⁷⁸ para elétrons com energias entre 0,3 a 5 eV e por Sakamoto et al.⁷⁹ para energias entre 1,5 e 100 eV.

Portanto, tendo em vista o crescente interesse no estudo dessa molécula, e também devido a necessidade de resultados de SCDEA para outras energias, realizamos medidas da interação elástica de elétrons com OCS na faixa de energia de impacto entre 100 e 600 eV.

Para a obtenção dos valores absolutos foi utilizado como padrão secundário o gás argônio, cujas SCDEA foram obtidas por Jansen et al.²⁴. Considerando o erro associado com esse padrão estimamos em 11% a incerteza em nossas medidas de SCDEA para a molécula de OCS.

Os diâmetros de esfera rígida foram extraídos da constante de van der Waals e são dados respectivamente por 2,95 e 3,59 Å para o Ar e OCS, o que implica que a razão entre as pressões para esses gases deve ser aproximadamente de 1,5:1. Em virtude disso utilizamos para a normalização pela TFR pressões de trabalho de aproximadamente 5 Torr para o Ar e 3,5 Torr para o OCS. Essas pressões correspondem a um livre caminho médio de $\lambda = 15,5 \mu\text{m}$ e fornecem $Kn_L = 0,0031$.

Nas figuras 5.8 a 5.11 e na tabela 2 podem-se observar os resultados obtidos. Observa-se, na figura 5.8(a), uma excelente concordância entre nossos resultados a 100 eV e

os resultados obtidos por Sakamoto et al. Para elétrons com energia de impacto superior a 100 eV não encontramos dados na literatura para comparação.

Pode-se observar também nas figuras a comparação dos dados experimentais com os resultados teóricos de Michelin et al.¹⁹. Os cálculos foram realizados dentro da mesma aproximação descrita para a molécula de CH₄. Para as energias de 100, 150, 200 e 300 eV pode-se observar muito boa concordância entre os dados experimentais e os obtidos teoricamente, particularmente para pequenos ângulos de espalhamento. Para energias de 400 e 600 eV e para grandes ângulos de espalhamento os cálculos divergem significativamente dos dados experimentais. Entretanto, o comportamento da curva indica que pode haver problemas de convergência numérica no cálculo para essas energias.

Com o intuito de obter as SCIE, os resultados obtidos foram extrapolados para 0° e 180° fazendo-se uso do procedimento de extrapolação discutido na seção 4.2. As curvas extrapoladas também podem ser observadas nas figuras 5.8 a 5.11. Estimamos a incerteza no procedimento de extrapolação em cerca de 10% para pequenos ângulos e em torno de 20% para ângulos acima de 140°. Com isso estimamos que a incerteza total nos resultados de SCIE e SCTM está em torno de 20%.

Na figura 5.12 observam-se os dados de SCIE comparados com o resultado teórico de Michelin et al. e com dados experimentais disponíveis de Sohn et al. e Sakamoto et al. Os dados deste último foram extraídos da referência [11] e possuem uma incerteza estimada em 15%. Os valores de SCT obtidos por Sueoka et al.⁸⁰, com incertezas menores que 5%, são também mostrados para comparação. Observa-se que nossos resultados são mais baixos que as predições teóricas, mas possuem uma concordância melhor do que os dados de Sakamoto et al. Nota-se também que os resultados são coerentes quando comparados com os dados de SCT. Para os resultados de SCTM não há nenhum outro dado disponível tanto teórico quanto experimental para comparação na região de energia estudada.

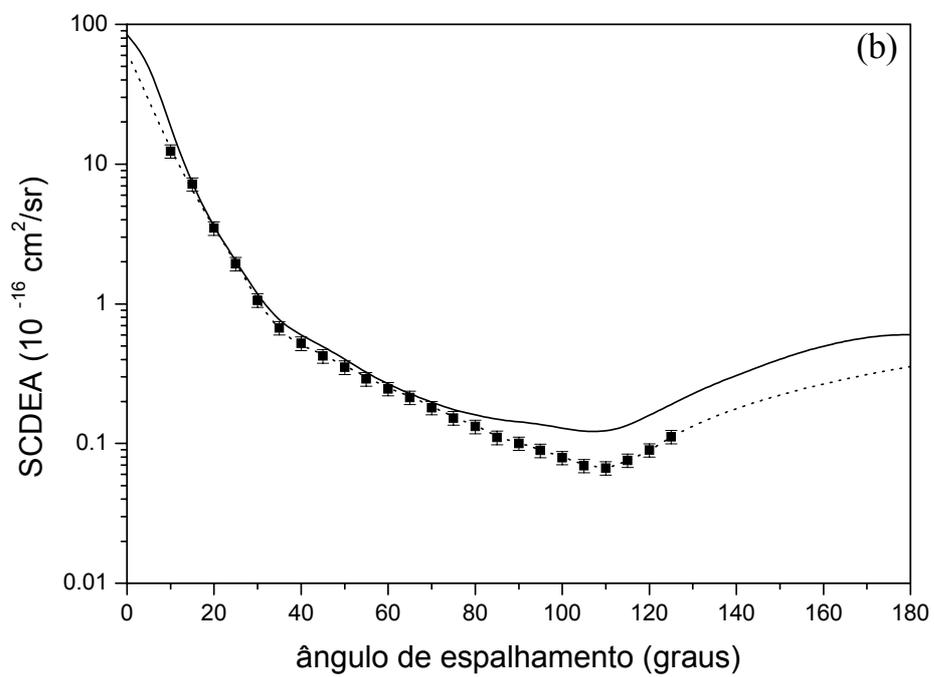
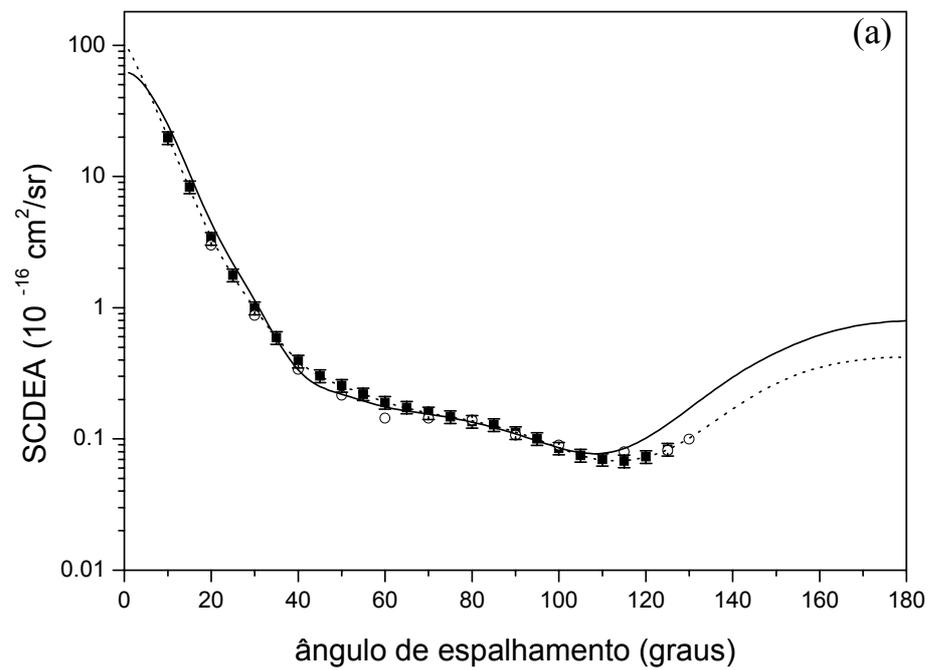


FIGURA 5.8: SCDEA para a molécula de OCS para elétrons incidentes de (a) 100 eV e (b) 150 eV; nossos resultados (■) são comparados com os resultados teóricos de Michelin et al.¹⁹ (linha sólida) e em (a) com os dados experimentais de Sakamoto et al.⁷⁹ (○). Também se mostra o ajuste efetuado (linha pontilhada).

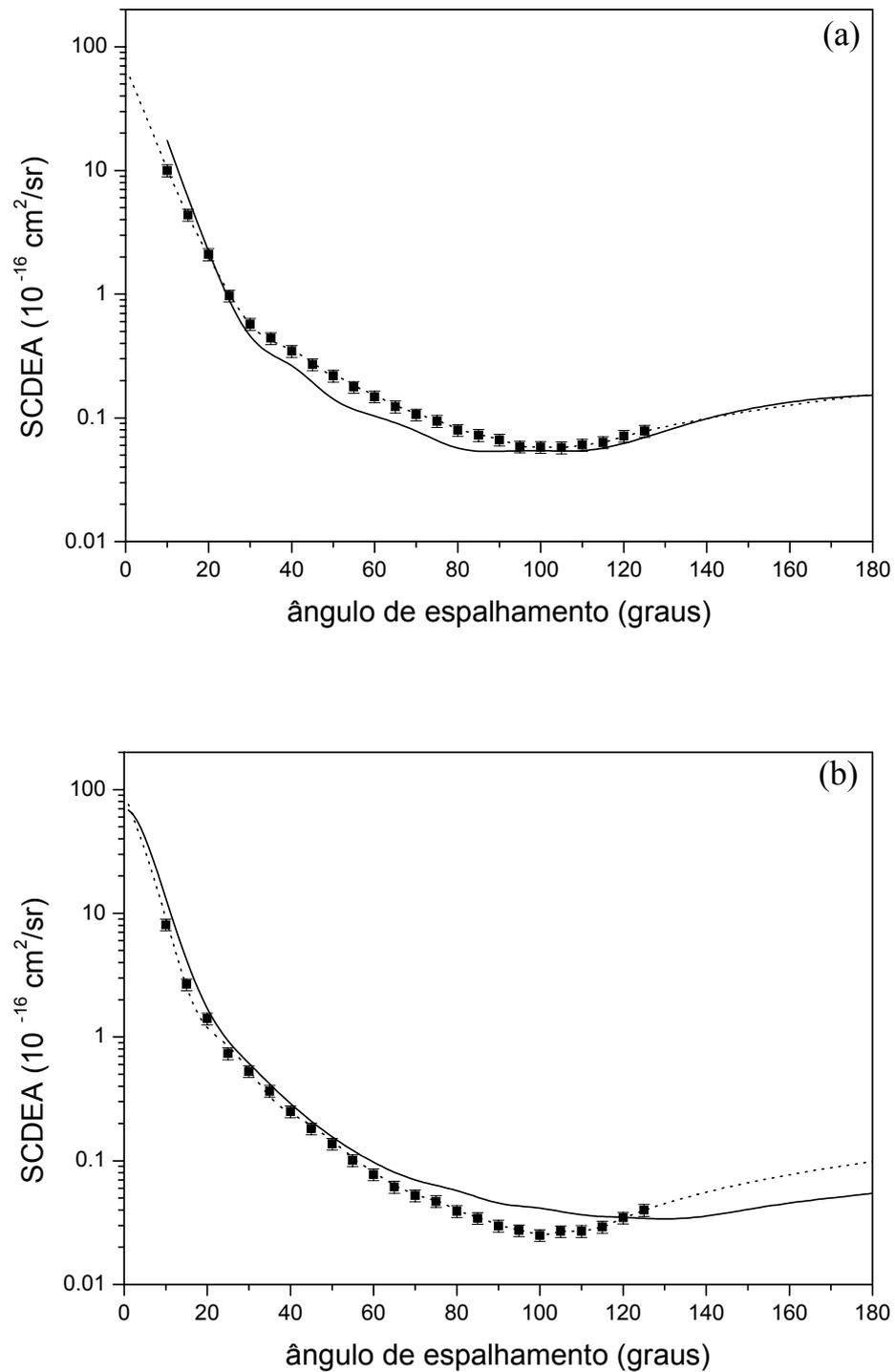


FIGURA 5.9: SCDEA para a molécula de OCS para elétrons incidentes de (a) 200 eV e (b) 300 eV; nossos resultados (■) são comparados com os resultados teóricos de Michelin et al.¹⁹ (linha sólida). Também se mostra o ajuste efetuado (linha pontilhada).

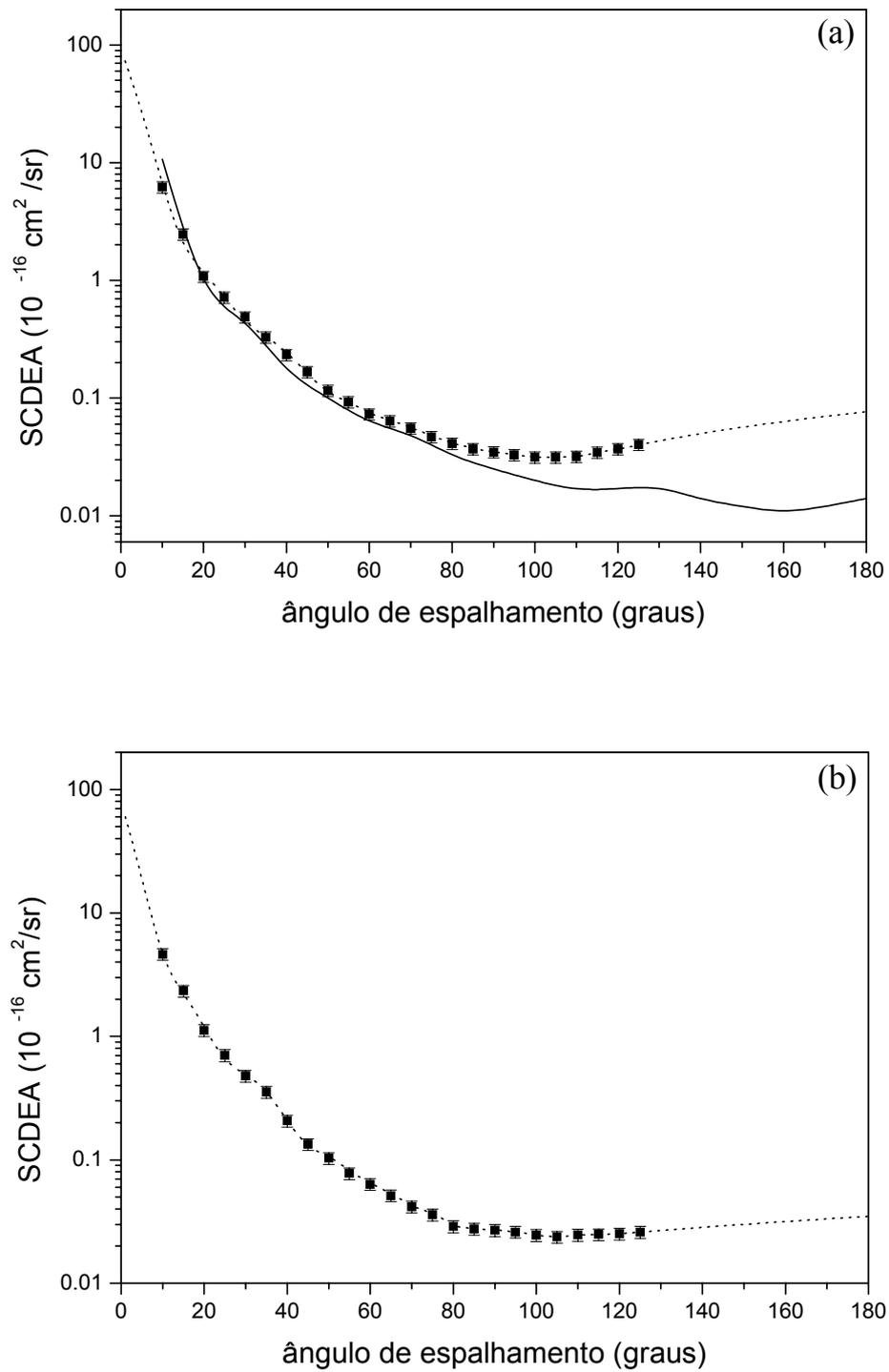


FIGURA 5.10: Mesmo que figura 5.9, mas para energias do elétron incidente de (a) 400 eV e (b) 500 eV.

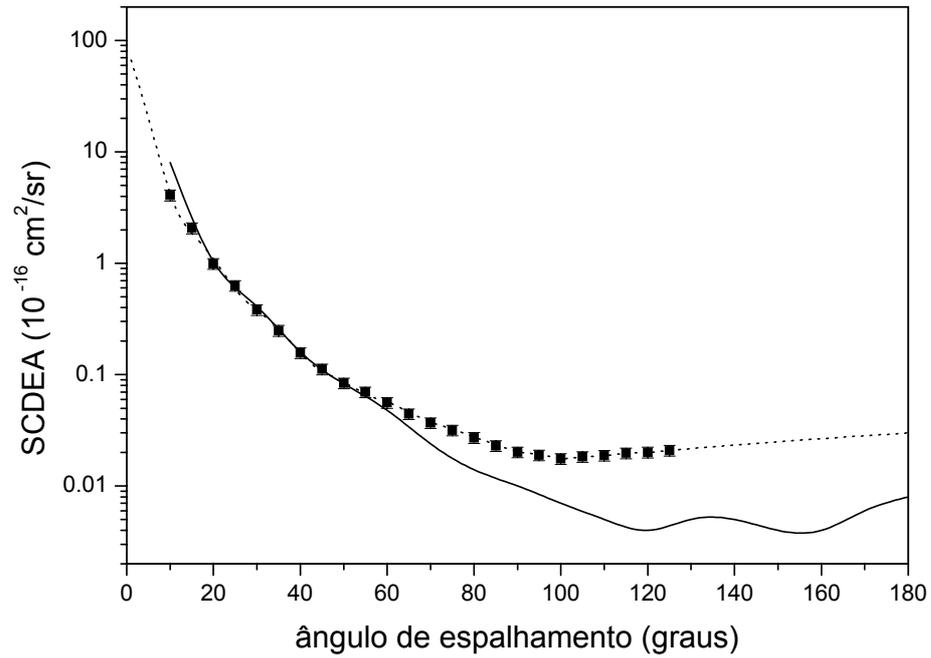


FIGURA 5.11: Mesmo que figura 5.9, mas para energia do elétron incidente de 600 eV.

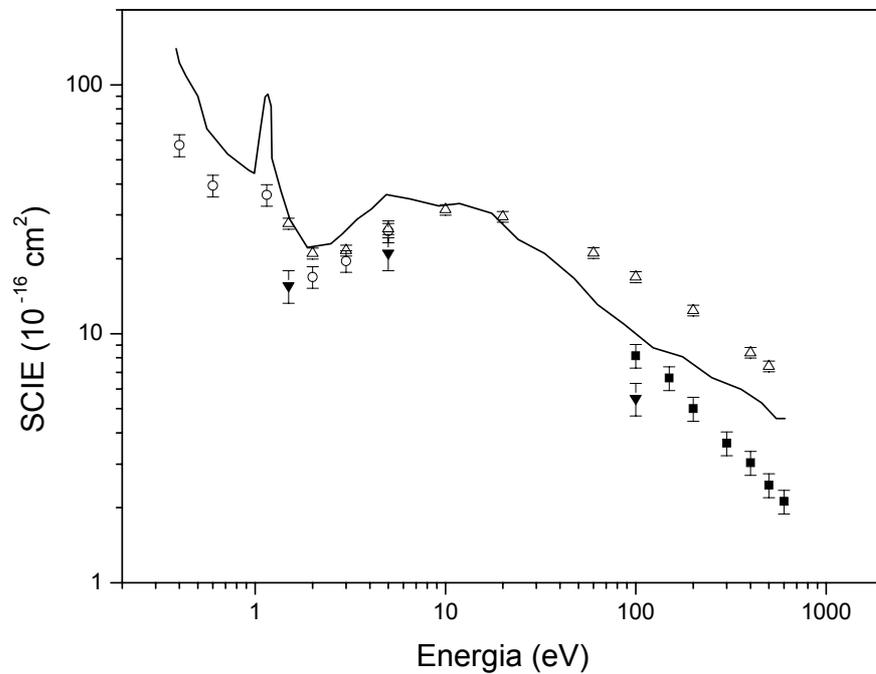


FIGURA 5.12: SCIE para a molécula de OCS; nossos resultados (■) são comparados com os resultados teóricos de Michelin et al.¹⁹ (linha sólida) e com os dados experimentais de Sohn et al.⁷⁸ (○) e Sakamoto et al.⁷⁹ (▼); dados de SCT de Sueoka et al.⁸⁰ (△) também são mostrados.

TABELA 2: SCDEA para a molécula de OCS (10^{-16} cm²/sr).

Ângulo (graus)	E ₀ (eV)						
	100	150	200	300	400	500	600
10	19,75	12,36	9,98	8,10	6,20	4,62	4,08
15	8,33	7,19	4,37	2,66	2,46	2,34	2,07
20	3,37	3,48	2,09	1,41	1,08	1,12	0,988
25	1,77	1,93	0,971	0,737	0,717	0,702	0,629
30	0,994	1,06	0,571	0,527	0,486	0,478	0,383
35	0,592	0,673	0,440	0,366	0,327	0,355	0,249
40	0,391	0,521	0,347	0,250	0,233	0,207	0,157
45	0,302	0,423	0,270	0,182	0,167	0,134	0,112
50	0,255	0,351	0,219	0,137	0,115	0,103	0,084
55	0,220	0,290	0,178	0,101	0,093	0,078	0,070
60	0,190	0,246	0,148	0,077	0,073	0,063	0,056
65	0,174	0,214	0,123	0,061	0,064	0,051	0,044
70	0,158	0,180	0,106	0,052	0,055	0,042	0,037
75	0,147	0,152	0,094	0,047	0,047	0,036	0,032
80	0,136	0,132	0,080	0,039	0,041	0,029	0,027
85	0,128	0,110	0,073	0,034	0,037	0,028	0,023
90	0,112	0,100	0,067	0,030	0,035	0,027	0,020
95	0,100	0,089	0,059	0,027	0,033	0,026	0,019
100	0,085	0,079	0,059	0,025	0,031	0,025	0,018
105	0,075	0,069	0,058	0,027	0,031	0,024	0,018
110	0,070	0,067	0,060	0,027	0,032	0,025	0,019
115	0,068	0,076	0,063	0,029	0,035	0,025	0,020
120	0,073	0,090	0,071	0,035	0,037	0,025	0,020
125	0,083	0,112	0,079	0,040	0,040	0,026	0,021
SCIE	8,17	6,64	5,01	3,64	3,03	2,47	2,12
SCTM	1,72	1,35	1,20	0,744	0,708	0,511	0,420

5.5 Resultados obtidos para a molécula de CO₂

Colisões de elétrons com moléculas de CO₂ são importantes para estudos de atmosferas planetárias. Existe um grande número de trabalhos teóricos e experimentais que têm estudado as seções de choque da interação de elétrons com moléculas de CO₂. Entretanto embora esse alvo molecular tenha sido um dos mais estudados, medidas de SCDEA para essa molécula existem principalmente para regiões de energias até 100 eV. Por exemplo, podem-se citar os trabalhos de Tanaka et al.²⁰, Shyn et al.⁸¹, Kanik et al.⁸² e Register et al.⁸³. Acima dessa energia os trabalhos disponíveis são bastante escassos sendo encontrado apenas os trabalhos de Bromberg⁸⁴ para energias de impacto de 300, 400 e 500 eV e de Iga et al.³⁵ para energias de 500, 800 e 1000 eV. Portanto, com o intuito de suprir parte da carência de resultados para a região de energias intermediárias realizamos medidas de SCDEA para energias do elétron incidente de 100, 200, 300 e 400 eV.

Para a obtenção dos valores absolutos para a molécula de CO₂ foi utilizado como padrão secundário o gás N₂ cujas SCDEA foram obtidas por Jansen et al.²⁴. Os diâmetros de esfera rígida para a aplicação da equação 2.10 foram extraídos da constante de van der Waals, e são dados respectivamente por 3,14 e 4,53Å para o N₂ e CO₂. Isso implica que a razão entre as pressões para esses gases deve ser aproximadamente 2,1:1. Em virtude disso utilizamos para a normalização pela TFR pressões de aproximadamente 5 Torr para o gás N₂ e 2,4 Torr para o CO₂. Essas pressões correspondem a um livre caminho médio de $\lambda = 14,2 \mu m$ e fornecem $Kn_L = 0,0028$.

Nas figuras 5.13 e 5.14 nossos resultados são comparados com os dados disponíveis na literatura. Os erros estimados em nossos resultados são de 11%. Observa-se excelente concordância entre nossos resultados e os obtidos por outros grupos. Na figura 5.13(a), para elétrons de 100 eV, nossos resultados são comparados com os dados de Tanaka et al. e Kanik et al., sendo que esses dados foram obtidos usando o gás hélio como padrão secundário e possuem erros estimados em 15% e 16%, respectivamente. Observa-se uma excelente concordância entre as três medidas. Para elétrons com energia de impacto de 200 eV não encontramos dados na literatura para comparação. Na figura 5.14, para elétrons com energias de 300 e 400 eV, nossos dados são comparados com as medidas de Bromberg realizadas somente em baixos ângulos de espalhamento. Deve-se ressaltar que as medidas de

Bromberg foram feitas pelo método de medida direta e possuem uma incerteza em torno de 3%. Tendo-se em vista o erro estimado por Bromberg e a excelente concordância com nossos dados podemos verificar a confiabilidade de nosso procedimento experimental.

Pode-se observar também nas figuras a comparação dos dados experimentais com previsões teóricas de Iga et al.¹⁷ sendo que esses cálculos foram realizados dentro da mesma aproximação descrita para a molécula de CH₄. Como se pode observar existe uma excelente concordância entre os dados experimentais e os teóricos. Conclui-se com isso a importância da inclusão dos efeitos de absorção nos cálculos teóricos para uma descrição mais completa do processo de espalhamento. Não encontramos na literatura outros dados teóricos para comparação na região de energia investigada.

Com o intuito de obter valores de SCIE e de SCTM, os resultados de SCDEA foram extrapolados para 0° e 180°. Para essa molécula a extrapolação foi feita manualmente seguindo-se a tendência dos resultados teóricos e para 300 e 400 eV seguindo a tendência dos dados de Bromberg, obtidos para baixos ângulos de espalhamento. Estimamos a incerteza nesse procedimento de extrapolação em cerca de 10% para pequenos ângulos e em torno de 20% para ângulos acima de 140°. Com isso estimamos uma incerteza total de 18% para os dados de SCIE e de 20% para os dados de SCTM. Os resultados podem ser vistos nas figuras 5.15 e 5.16 comparados com os resultados de Tanaka et al.²⁰, Iga et al.³⁵ e Register et al.⁸³. Observa-se um bom acordo entre nossos resultados e os encontrados na literatura, dentro das incertezas experimentais reportadas pelos diversos autores.

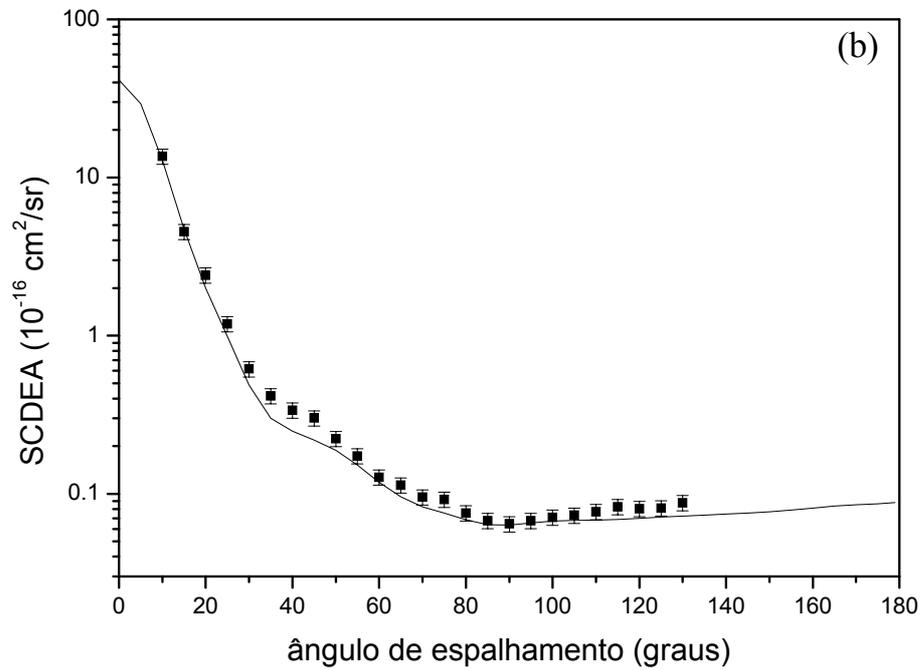
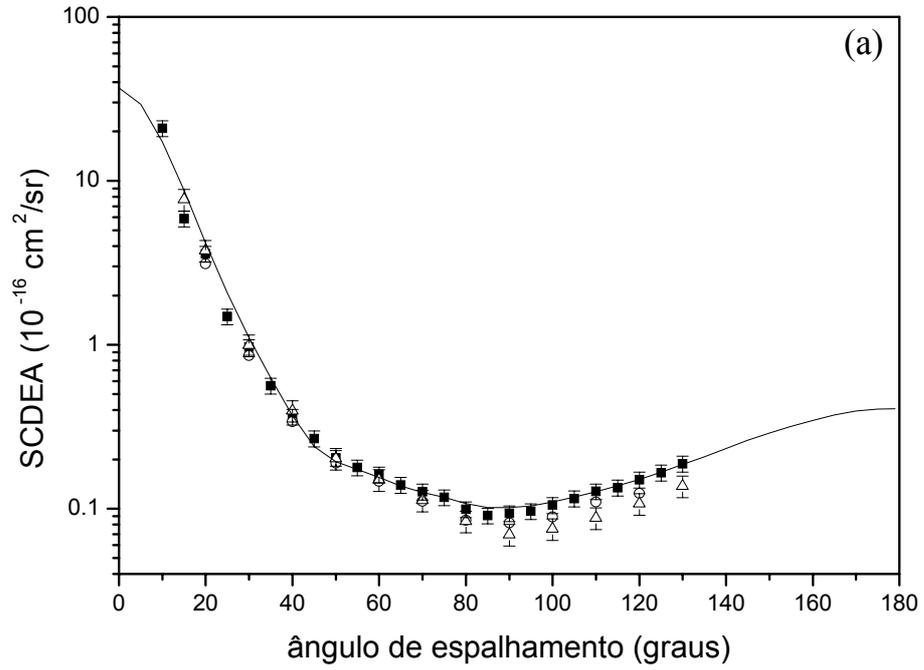


FIGURA 5.13: SCDEA para a molécula de CO₂ para elétrons incidentes de (a) 100 eV e (b) 200 eV; nossos resultados (■) são comparados com os resultados teóricos de Iga et al.¹⁷ (linha sólida) e em (a) com os dados experimentais de Tanaka et al.²⁰ (△) e Kanik et al.⁸² (○).

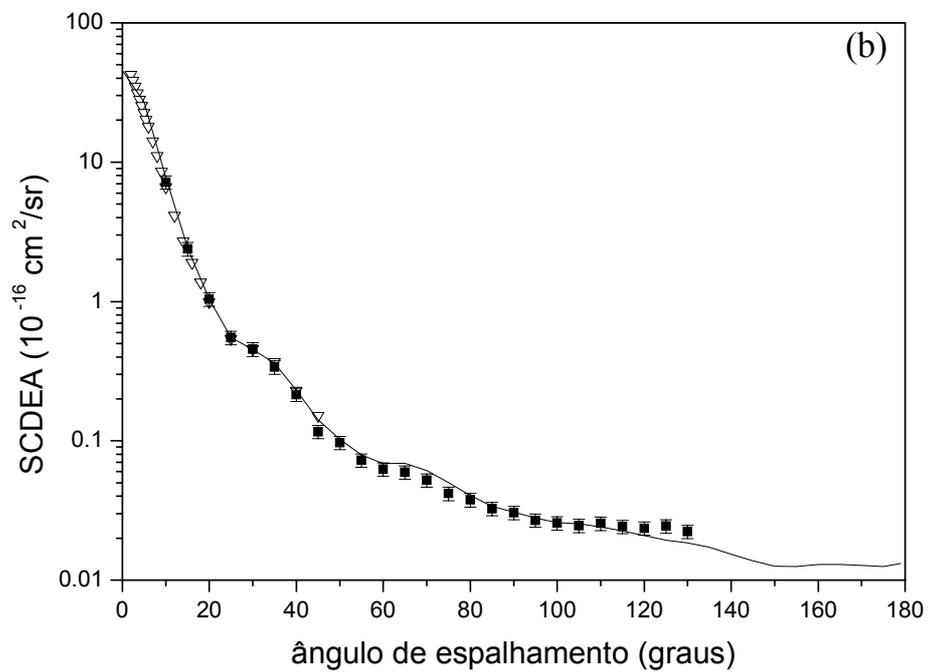
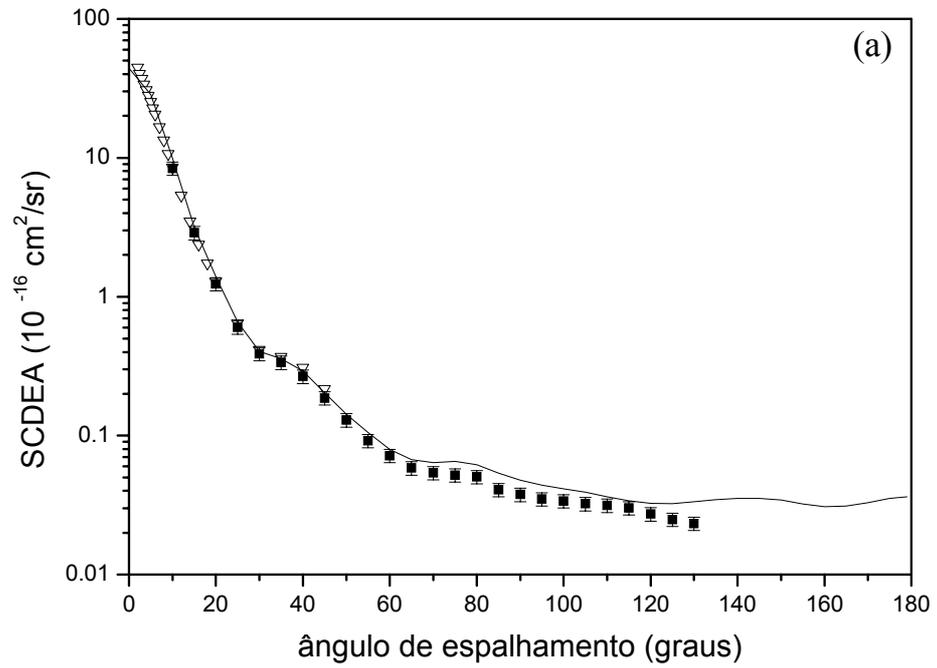


FIGURA 5.14: SCDEA para a molécula de CO_2 para elétrons incidentes de (a) 300 eV e (b) 400 eV; nossos resultados (■) são comparados com os resultados teóricos de Iga et al.¹⁷ (linha sólida) e com os dados experimentais de Bromberg⁸⁴ (▽).

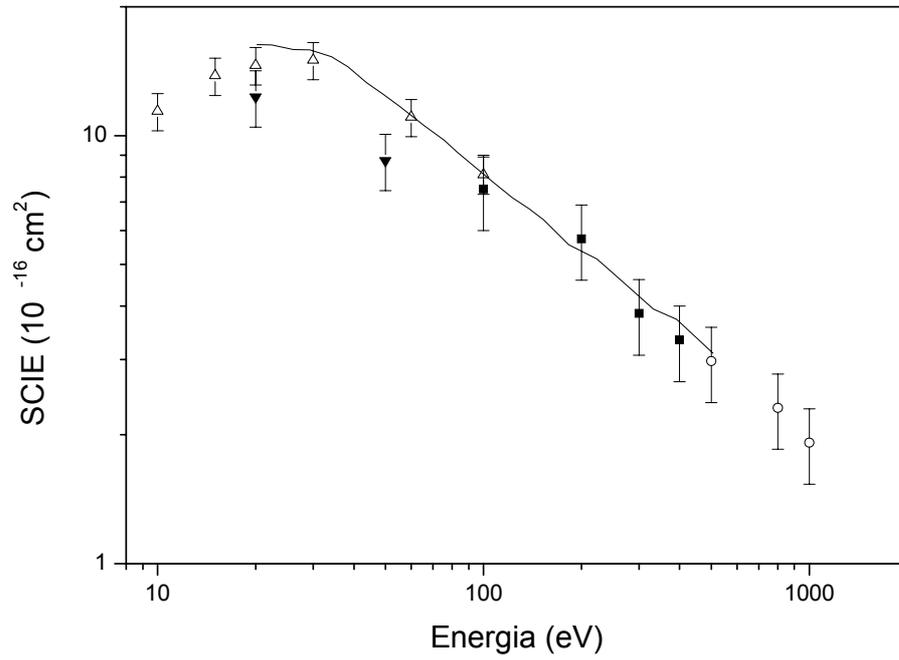


FIGURA 5.15: SCIE para a molécula de CO_2 ; nossos resultados (■) são comparados com os resultados teóricos de Iga et al.¹⁷ (linha sólida) e com os dados experimentais de Tanaka et al.²⁰ (△), Iga et al.³⁵ (○) e Register et al.⁸³ (▼).

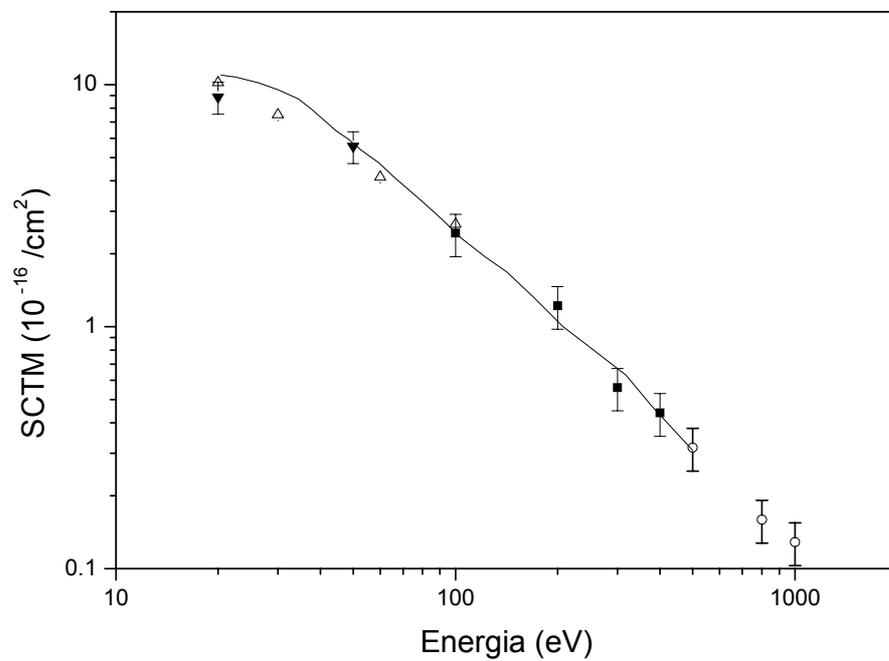


FIGURA 5.16: SCTM para a molécula de CO_2 . Os símbolos são os mesmos da figura 5.15.

TABELA 3: SCDEA para a molécula de CO₂ (10⁻¹⁶ cm²/sr).

Ângulo (graus)	E ₀ (eV)			
	100	200	300	400
10	20,93	13,61	8,37	7,19
15	5,88	4,58	2,88	2,37
20	3,58	2,42	1,23	1,05
25	1,49	1,18	0,601	0,550
30	0,967	0,616	0,388	0,454
35	0,562	0,416	0,336	0,337
40	0,363	0,338	0,266	0,215
45	0,268	0,301	0,186	0,116
50	0,204	0,222	0,129	0,097
55	0,178	0,174	0,092	0,075
60	0,161	0,127	0,072	0,062
65	0,139	0,113	0,058	0,060
70	0,127	0,095	0,054	0,052
75	0,117	0,092	0,052	0,042
80	0,099	0,076	0,050	0,038
85	0,091	0,068	0,041	0,033
90	0,094	0,065	0,038	0,031
95	0,096	0,068	0,035	0,027
100	0,105	0,071	0,034	0,026
105	0,115	0,073	0,032	0,025
110	0,126	0,077	0,031	0,026
115	0,135	0,083	0,030	0,024
120	0,150	0,080	0,027	0,024
125	0,166	0,081	0,025	0,024
130	0,188	0,088	0,023	0,022
SCIE	7,50	5,74	3,84	3,33
SCTM	2,43	1,22	0,56	0,44

5.6 Resultados obtidos para a molécula de N₂O

O óxido nitroso (N₂O) é uma molécula linear bastante estável e foi objeto de vários estudos experimentais e teóricos⁸⁵⁻⁸⁹. O interesse nessa molécula se deve principalmente à sua importância para a química de nossa atmosfera superior, onde toma parte na destruição da camada de ozônio. Por outro lado, há poucas medidas de SCDEA para essa molécula. O primeiro trabalho, realizado por Marinković et al.⁸⁵ data de 1986 e relata valores de SCDEA para energias de impacto do elétron incidente entre 12 e 80 eV dentro do intervalo angular de 10° a 148°. Outros resultados, dentro do intervalo angular de 10° a 130°, foram apresentados por Nogueira et al.⁸⁶ para energias de impacto entre 200 e 1000 eV e por Kitajima et al.⁸⁷ para energias entre 1,5 e 100 eV. Mais recentemente, medidas de SCDEA foram feitas por Boechat-Roberty et al.⁸⁸ para elétrons de 1 keV espalhados no intervalo de 1,5° a 15,5°.

Neste trabalho para a obtenção dos valores absolutos foi utilizado como padrão secundário o gás nitrogênio, cujas SCDEA foram obtidas por Jansen et al.²⁴, para energias dentro do intervalo de 100 a 500 eV. Ainda relativo ao gás padrão, para as energias de 50 e 800 eV utilizamos os dados de Dubois e Rudd⁶⁴ e para a energia de 80 eV usamos os resultados de Nickel et al.³⁰. Portanto, em vista das incertezas experimentais apresentadas por estes autores, estimamos uma incerteza de 13% para nossos valores de SCDEA entre 100 e 800 eV e 23% para as energias de 50 e 80 eV.

Para a determinação dos valores de pressão utilizados para a realização das medidas usamos os diâmetros de esfera rígida extraídos da constante de van der Waals, sendo respectivamente de 3,14 e 3,27 Å para o N₂ e N₂O o que implica que a razão entre as pressões para esses gases deve ser aproximadamente 1,1:1. Em virtude disso utilizamos para a normalização pela TFR pressões de aproximadamente 5 Torr para ambos os gases. Essas pressões correspondem a um livre caminho médio de $\lambda = 13,1 \mu m$ e fornecem $Kn_L = 0,0026$.

Nas figuras 5.17 a 5.21 mostramos nossos resultados obtidos para energias do elétron incidente de 50, 80, 100, 150, 200, 300, 400, 500 e 800 eV comparados com os dados experimentais disponíveis na literatura e com resultados teóricos de Lee et al.⁸⁹. Os resultados teóricos foram obtidos dentro do mesmo procedimento descrito para a molécula de CH₄.

Observa-se em geral boa concordância entre as medidas realizadas e os demais dados experimentais disponíveis.

Como se observa na figura 5.17, para as energias de 50 e 80 eV, nossos resultados divergem dos resultados de Marinković et al. para grandes ângulos de espalhamento. Os resultados de Kitajima et al. para 60 eV também são mostrados para comparação com os dados para 50 eV.

Na figura 5.18(a) nossos resultados são comparados com os dados de Kitajima et al., onde se observa uma excelente concordância. Na figura 5.18(b) mostramos os resultados para elétrons de 150 eV, sendo que não encontramos outros dados disponíveis para comparação.

Os resultados obtidos a 200 eV mostram uma diferença significativa com os dados experimentais de Nogueira et al., conforme se observa na figura 5.19(a). Apesar das discordâncias encontradas entre esses dados, a boa concordância de nossos resultados com os resultados teóricos para as outras energias e com os demais dados experimentais, aponta no sentido de que nossa medida para essa energia deva ser mais razoável.

Com o intuito de obter as SCIE e SCTM, os resultados de SCDEA obtidos foram extrapolados para 0° e 180° fazendo-se uso do procedimento de extrapolação discutido na seção 4.2. Estimamos a incerteza nesse procedimento de extrapolação em cerca de 16% para o intervalo de energias entre 100 e 800 eV e de cerca de 24% para as outras energias. Nas figuras 5.22 e 5.23 mostramos os resultados obtidos comparados com os dados experimentais da literatura e com os resultados teóricos. Em geral, com exceção dos dados de Kitajima et al. para 60 e 100 eV os resultados apresentam uma boa concordância entre si.

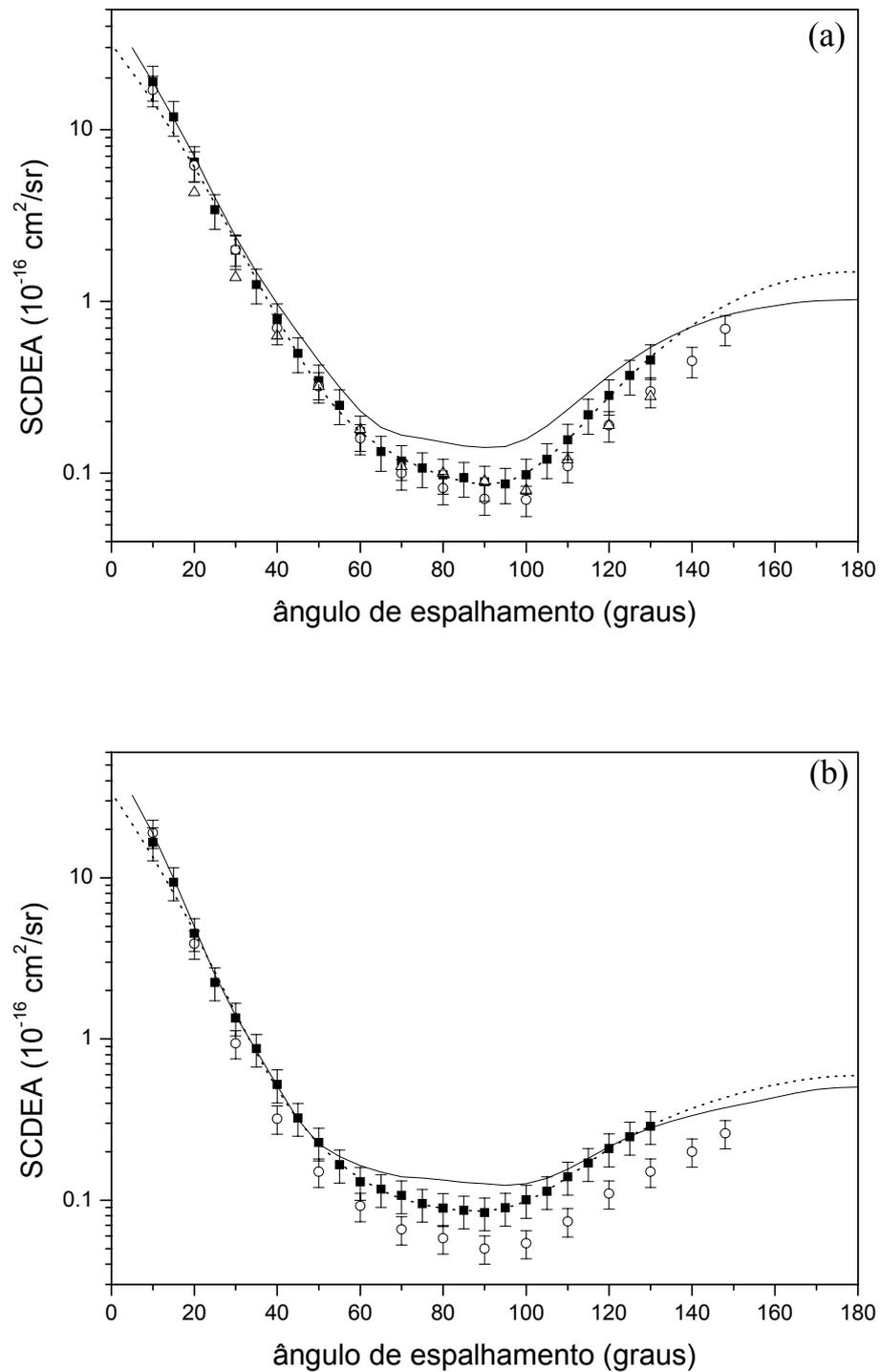


FIGURA 5.17: SCDEA para a molécula de N_2O para elétrons incidentes de (a) 50 eV e (b) 80 eV; nossos resultados (■) são comparados com os resultados de Marinković et al.⁸⁵ (○) e com os resultados teóricos de Lee et al.⁸⁹ (linha sólida). Em (a) mostra-se também os dados de Kitajima et al.⁸⁷ (△) para elétrons de 60 eV. Também se mostra o ajuste efetuado (linha pontilhada).

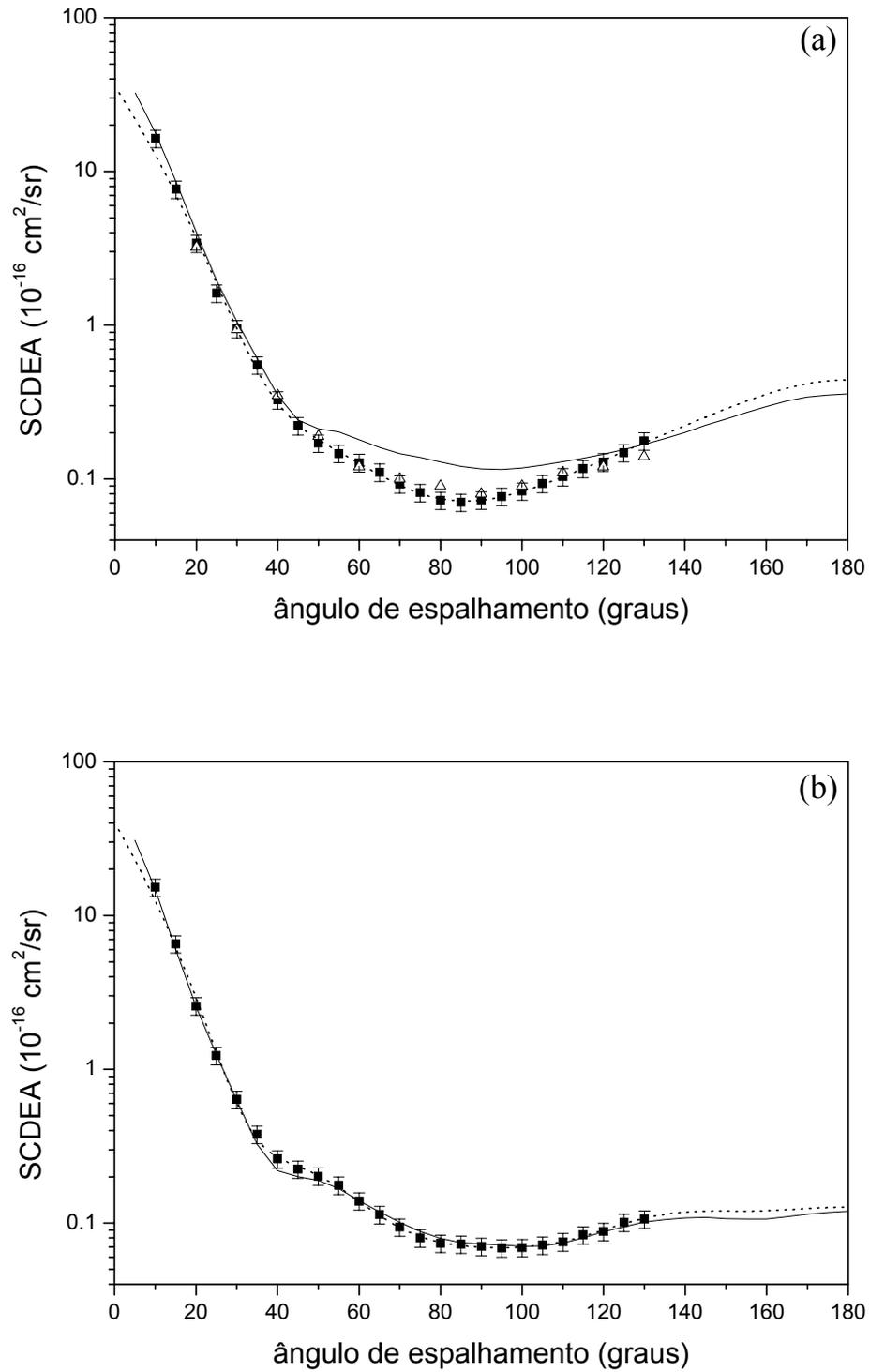


FIGURA 5.18: SCDEA para a molécula de N_2O para elétrons incidentes de (a) 100 eV e (b) 150 eV; nossos resultados (\blacksquare) são comparados com os resultados teóricos de Lee et al.⁸⁹ (linha sólida); Em (a) mostra-se os dados de Kitajima et al.⁸⁷ (\triangle). Também se mostra o ajuste efetuado (linha pontilhada).

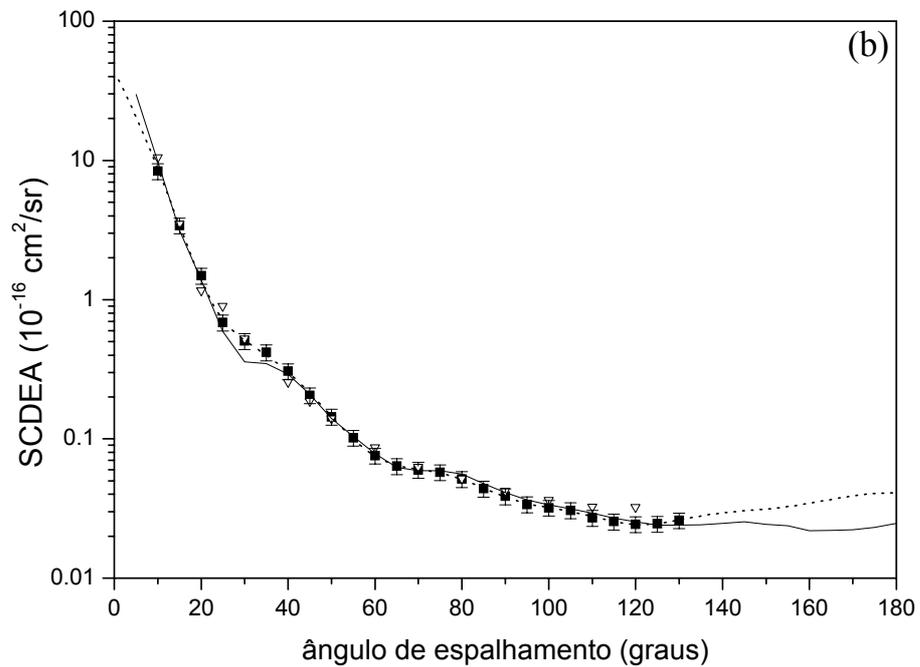
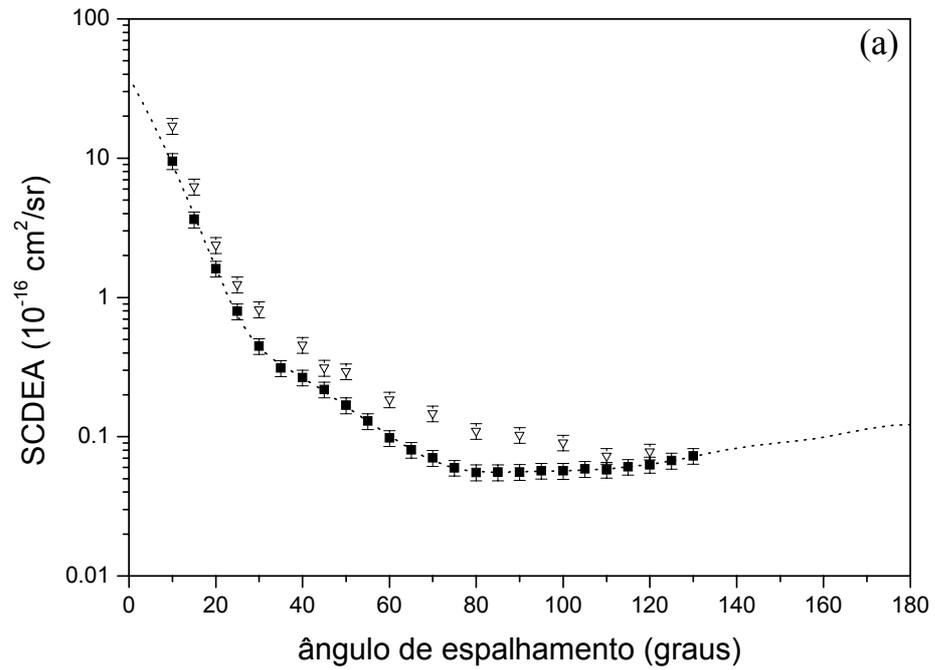


FIGURA 5.19: SCDEA para a molécula de N_2O para elétrons incidentes de (a) 200 eV e (b) 300 eV; nossos resultados (■) são comparados com os dados experimentais de Nogueira et al.⁸⁶ (▽) e com os resultados teóricos de Lee et al.⁸⁹ (linha sólida). O ajuste efetuado (linha pontilhada) também é mostrado.

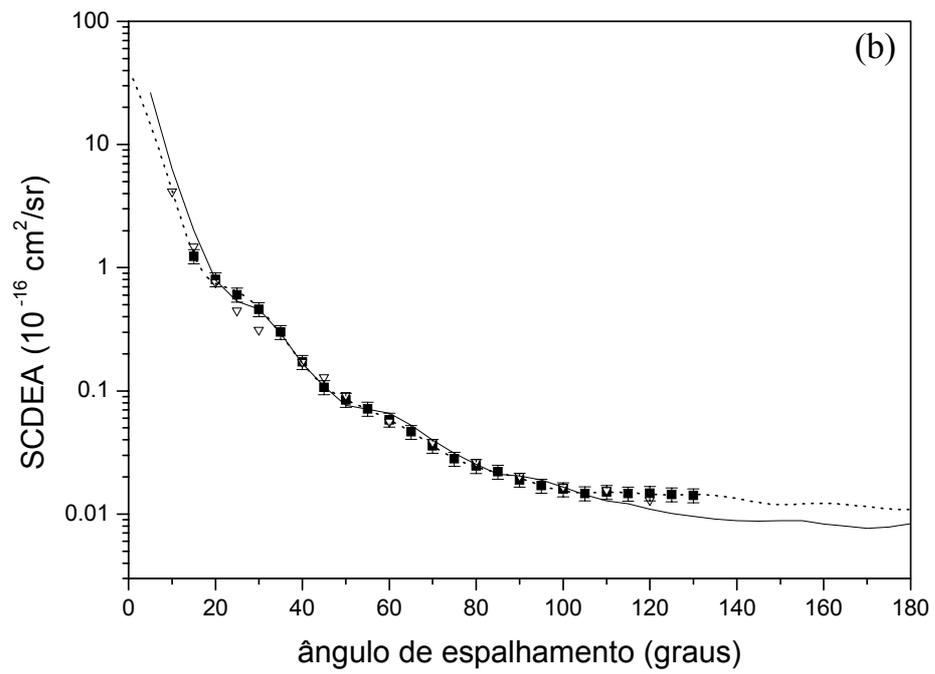
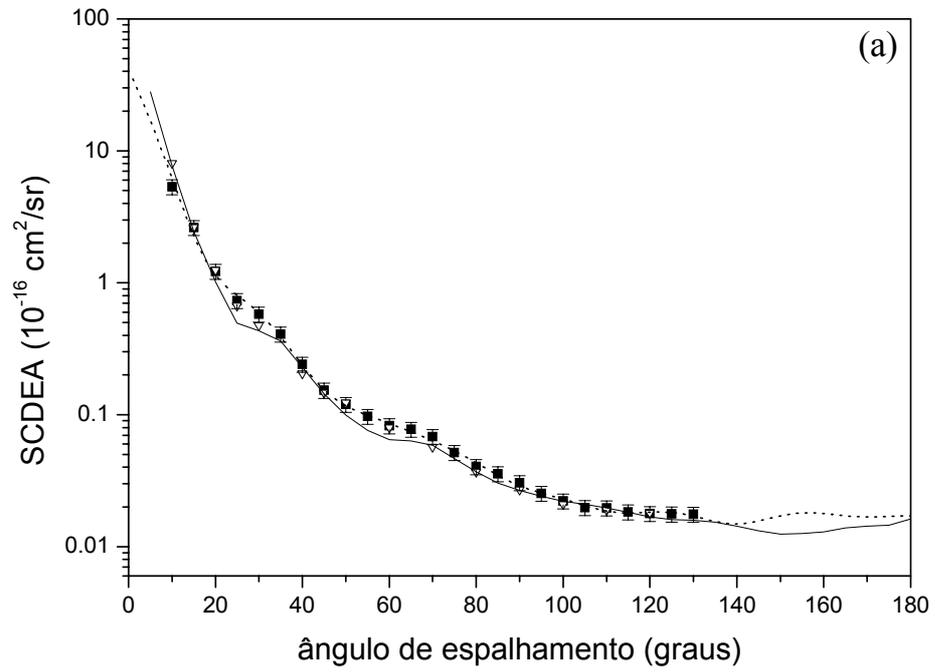


FIGURA 5.20: Mesmo que figura 5.19, mas para energias do elétron incidente de (a) 400 eV e (b) 500 eV.

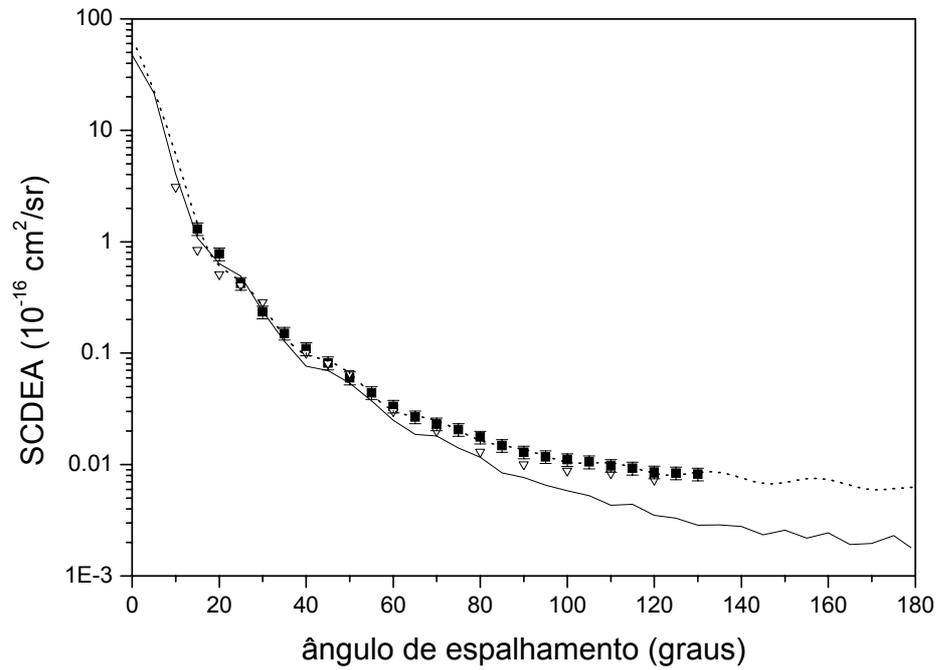


FIGURA 5.21: Mesmo que figura 5.19, mas para energias do elétron incidente de 800 eV.

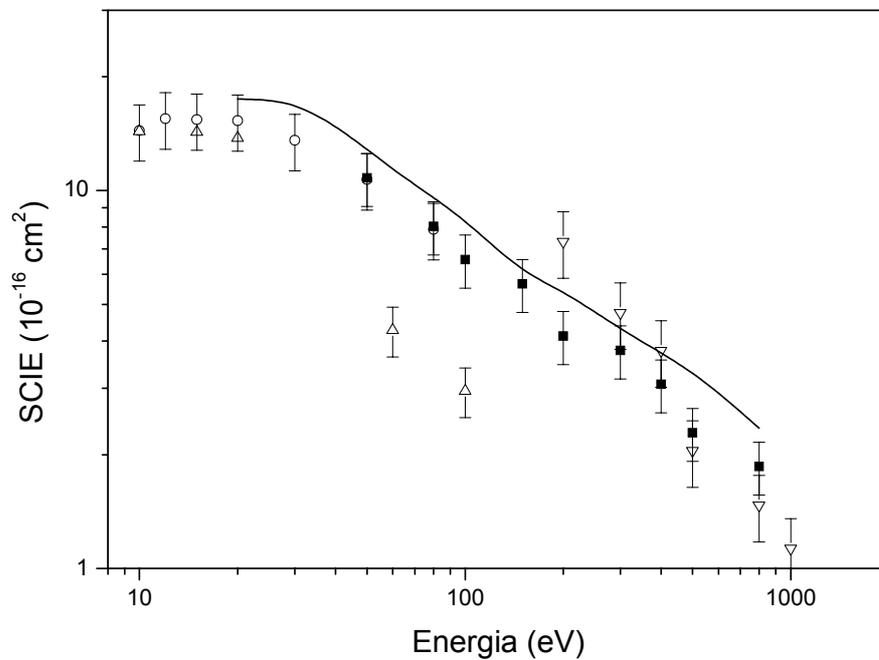


FIGURA 5.22: SCIE para a molécula de N_2O ; nossos resultados (■) são comparados com os dados teóricos de Lee et al.⁸⁹ (linha sólida) e com os dados experimentais de Marinković et al.⁸⁵ (○), Nogueira et al.⁸⁶ (▽) e Kitajima et al.⁸⁷ (△).

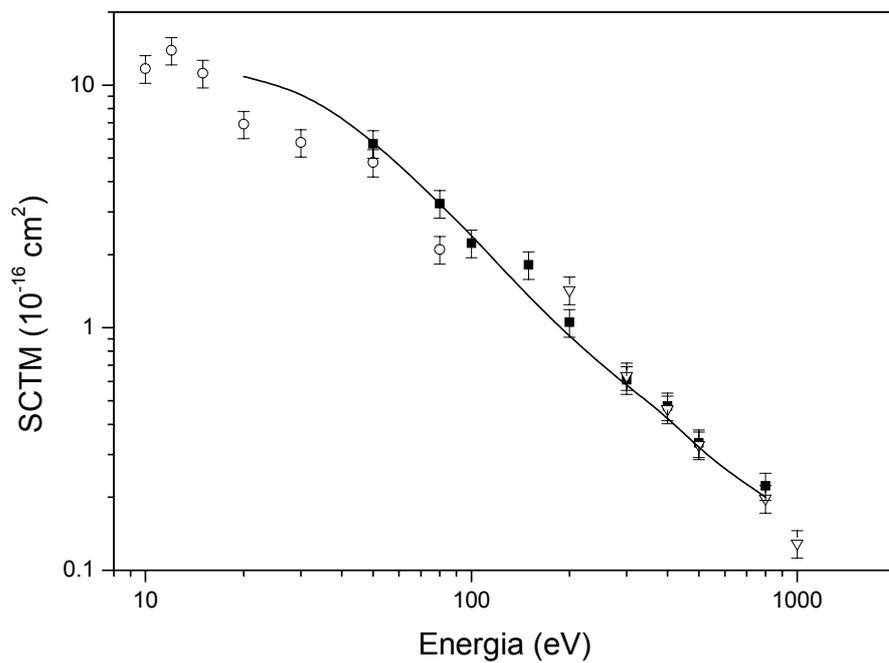


FIGURA 5.23: SCTM para a molécula de N₂O. Os símbolos são os mesmos da figura 5.22.

TABELA 4: SCDEA para a molécula de N₂O (10⁻¹⁶ cm²/sr).

Ângulo (graus)	E ₀ (eV)								
	50	80	100	150	200	300	400	500	800
15	11,86	9,39	7,66	6,03	4,55	3,41	2,63	1,27	1,30
20	6,45	4,52	3,414	2,38	2,13	1,49	1,22	0,803	0,776
25	3,41	2,24	1,617	1,13	1,10	0,686	0,731	0,603	0,421
30	1,98	1,35	0,950	0,589	0,641	0,504	0,577	0,459	0,234
35	1,25	0,869	0,551	0,348	0,449	0,418	0,408	0,300	0,150
40	0,798	0,522	0,327	0,241	0,392	0,306	0,241	0,171	0,109
45	0,499	0,323	0,222	0,206	0,325	0,205	0,153	0,107	0,081
50	0,350	0,227	0,171	0,186	0,249	0,144	0,119	0,084	0,059
55	0,248	0,166	0,146	0,162	0,194	0,101	0,096	0,071	0,044
60	0,174	0,129	0,127	0,128	0,147	0,075	0,082	0,058	0,033
65	0,133	0,116	0,110	0,104	0,121	0,063	0,077	0,046	0,026
70	0,117	0,107	0,092	0,086	0,105	0,059	0,068	0,035	0,023
75	0,106	0,095	0,081	0,073	0,089	0,057	0,051	0,028	0,020
80	0,098	0,089	0,072	0,068	0,083	0,051	0,040	0,024	0,017
85	0,094	0,086	0,070	0,067	0,084	0,043	0,035	0,022	0,014
90	0,089	0,083	0,072	0,065	0,084	0,038	0,030	0,018	0,012
95	0,086	0,089	0,076	0,063	0,086	0,033	0,025	0,016	0,011
100	0,098	0,100	0,083	0,063	0,084	0,032	0,022	0,015	0,011
105	0,120	0,113	0,093	0,066	0,087	0,030	0,019	0,014	0,010
110	0,156	0,139	0,103	0,069	0,085	0,027	0,019	0,015	0,009
115	0,219	0,169	0,116	0,077	0,086	0,025	0,018	0,014	0,009
120	0,283	0,209	0,129	0,081	0,086	0,024	0,017	0,014	0,008
125	0,369	0,247	0,148	0,093	0,093	0,024	0,017	0,014	0,008
130	0,455	0,287	0,176	0,098	0,104	0,026	0,017	0,014	0,008
SCIE	10,8	8,04	6,57	5,66	4,12	3,78	3,07	2,28	1,86
SCTM	5,74	3,25	2,23	1,82	1,05	0,610	0,476	0,335	0,223

5.7 Resultados obtidos para a molécula de NO

A molécula de óxido nítrico apresenta um grande interesse ambiental e também um interesse teórico peculiar em virtude de apresentar uma configuração eletrônica de camada aberta. O interesse no estudo dessa molécula dentro da área de colisões de elétrons ganhou um importante impulso desde a confirmação de sua participação catalítica na destruição da camada de ozônio na estratosfera terrestre⁹⁰. Entretanto, investigações experimentais de seções de choque para essa molécula têm sido pouco relatadas. Em particular, investigações sobre processos de espalhamento elástico foram apresentadas somente por Kubo et al.⁹¹ para energias do elétron incidente de 5, 10 e 20 eV e Mojarrabi et al.⁹² dentro do intervalo de energias entre 1,5 e 40 eV.

Apresentamos neste trabalho resultados de SCDEA para o espalhamento de elétrons por moléculas de NO para energias do elétron incidente de 50, 75, 100, 150, 200, 300, 400 e 500 eV. Para a obtenção dos valores absolutos foi utilizado como padrão secundário o gás nitrogênio, cujas SCDEA foram obtidas por Jansen et al.²⁴. Com o uso desse padrão os erros estimados em nossos dados experimentais são de 11%.

Os diâmetros de esfera rígida foram extraídos da constante de van der Waals, e são dados respectivamente por 3,14 e 2,80 Å para o N₂ e NO, o que implica, fazendo-se uso da equação 2.10 que a razão entre as pressões para esses gases deve ser de 1,2:1. Em face a essa razão utilizamos para a normalização pela TFR pressões de trabalho de aproximadamente 4,5 Torr para o NO e 3,8 Torr para o N₂. Essas pressões correspondem a um livre caminho médio de $\lambda = 18,6 \mu m$ e fornecem $Kn_L = 0,0037$.

Nas figuras 5.24 a 5.27 e na tabela 5 são mostrados os dados de SCDEA obtidos. Os dados experimentais são comparados com os resultados teóricos de Fujimoto e Lee⁹³ realizados dentro do mesmo procedimento descrito para a molécula de CH₄. Não são encontrados na literatura outros dados experimentais ou teóricos para essa molécula para as energias investigadas. Ao contrário dos resultados obtidos para a molécula de N₂O, a concordância com os resultados teóricos é melhor para as energias de 400 e 500 eV. Com exceção dessas duas energias nossos resultados quando comparados com os dados teóricos superestimam as seções de choque particularmente para grandes ângulos sendo razoável, entretanto, para todas as energias para pequenos ângulos de espalhamento.

Nas figuras 5.28 e 5.29 mostra-se respectivamente as SCIE e SCTM determinadas através do procedimento discutido na seção 4.2. Para essa molécula, estimamos uma incerteza de cerca de 18% para os valores apresentados. Os resultados são comparados com as previsões de Fujimoto e Lee, bem como com os dados experimentais de Mojarrabi et al. Nota-se uma grande discrepância entre os três resultados. Observa-se, seguindo-se a mesma tendência das SCDEA, uma melhor concordância entre nossos resultados e os dados teóricos apenas para as energias de 300, 400 e 500 eV.

Tendo em vista o exposto acima e levando em conta os resultados obtidos para as demais moléculas apresentadas neste trabalho, quando comparadas com as determinações teóricas, pode-se suspeitar que nossos resultados de SCDEA possam estar superestimados para as energias inferiores a 400 eV particularmente para grandes ângulos de espalhamento.

Com relação aos resultados reportados por Mojarrabi et al. é possível verificar que seus valores de SCIE são subestimados em virtude do procedimento de extrapolação adotado pelos autores. De fato, observa-se que os mesmos realizaram os procedimentos de integração numérica de seus resultados sem a devida extrapolação para 0° e 180° , sendo a integração realizada dentro do intervalo entre 10° e 130° gerando conseqüentemente valores muito abaixo do esperado.

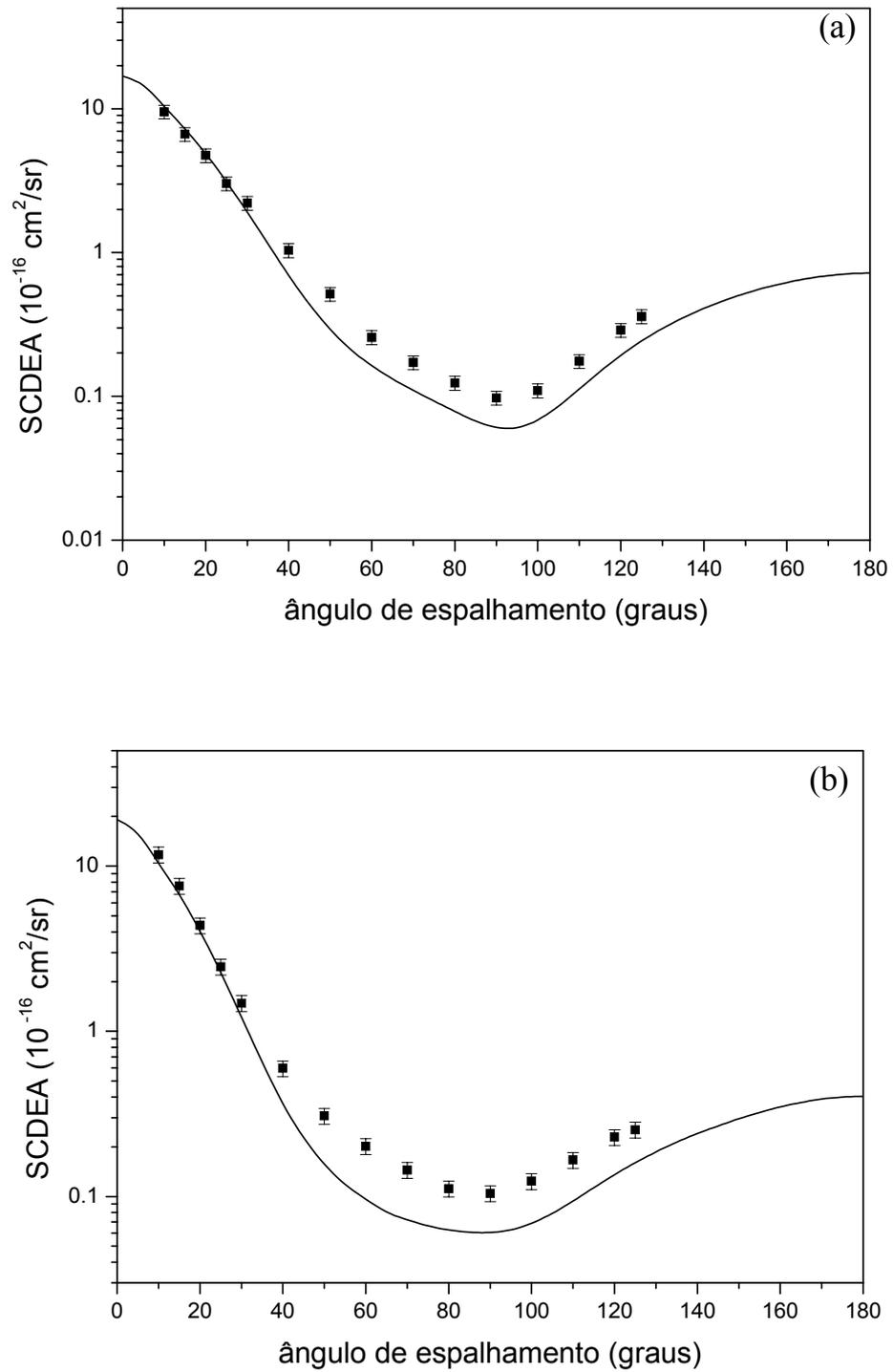


FIGURA 5.24: SCDEA para a molécula de NO. Em (a) mostra-se os resultados experimentais para elétrons incidentes de 50 eV; (b) resultados para elétrons de 75 eV; nossos resultados (■) são comparados com resultados teóricos de Fujimoto e Lee⁹³ (linha sólida).

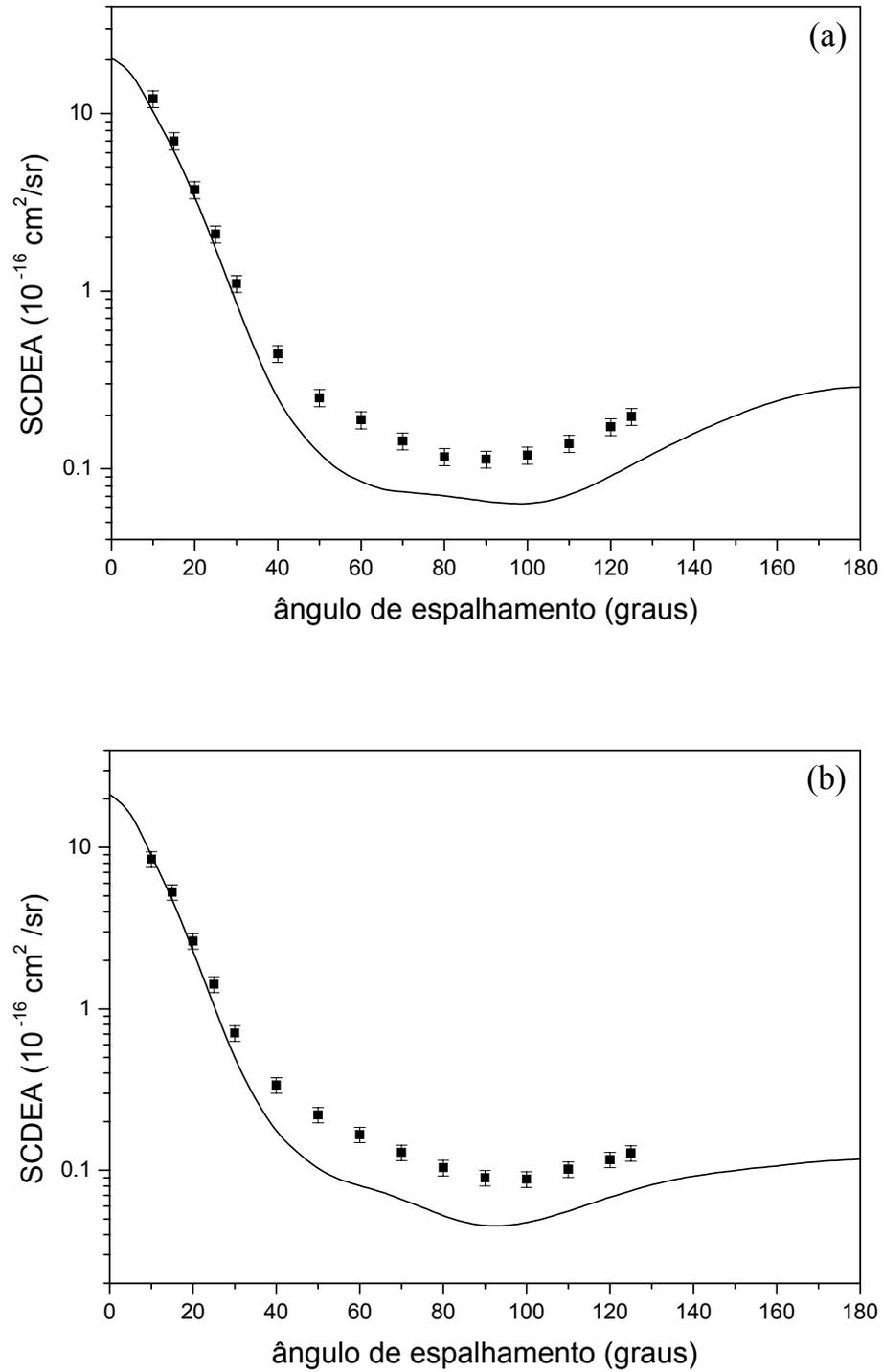


FIGURA 5.25: Mesmo que figura 5.24, mas para energias do elétron incidente de (a) 100 eV e (b) 150 eV.

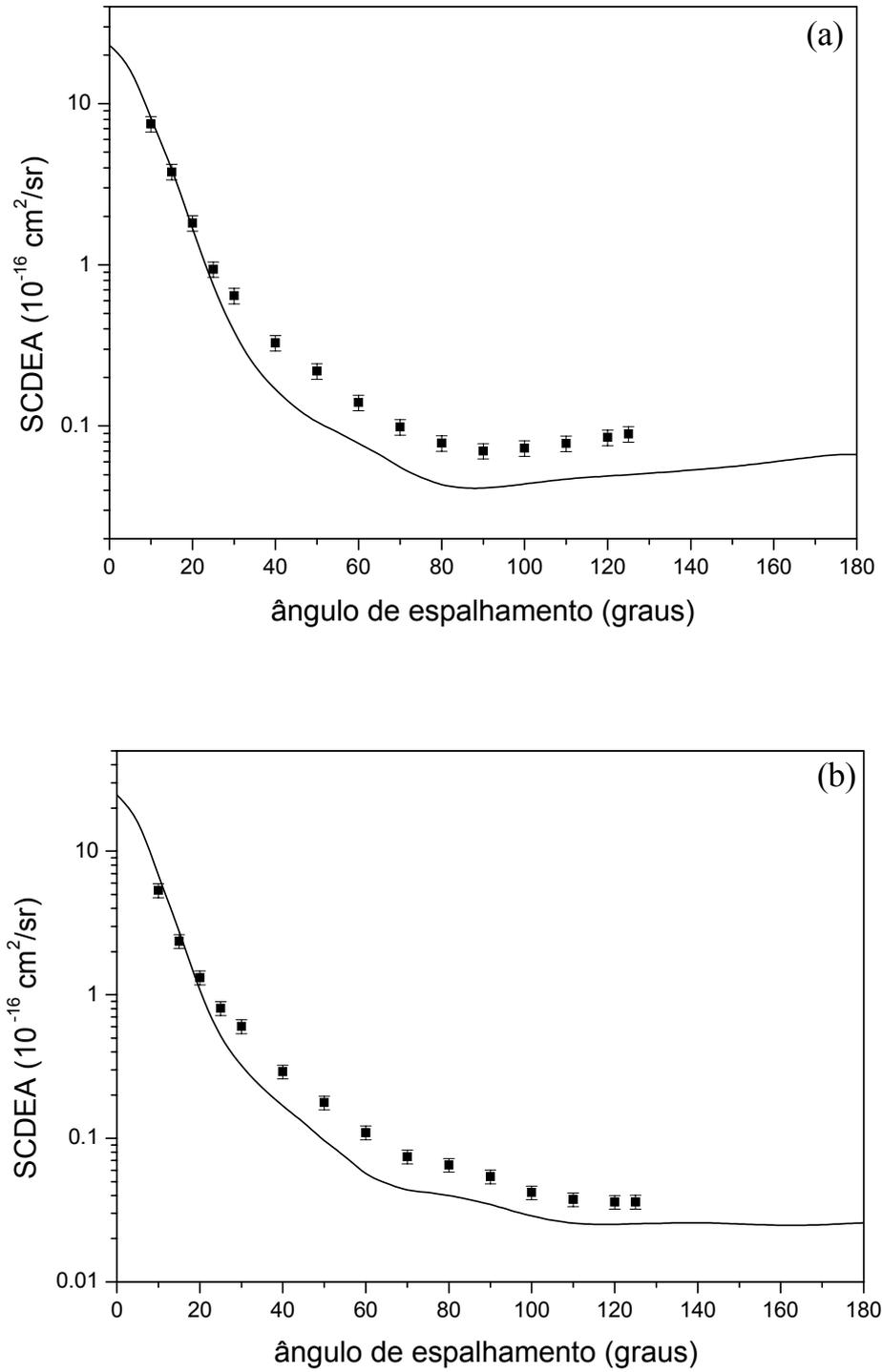


FIGURA 5.26: Mesmo que figura 5.24, mas para energias do elétron incidente de (a) 200 eV e (b) 300 eV.

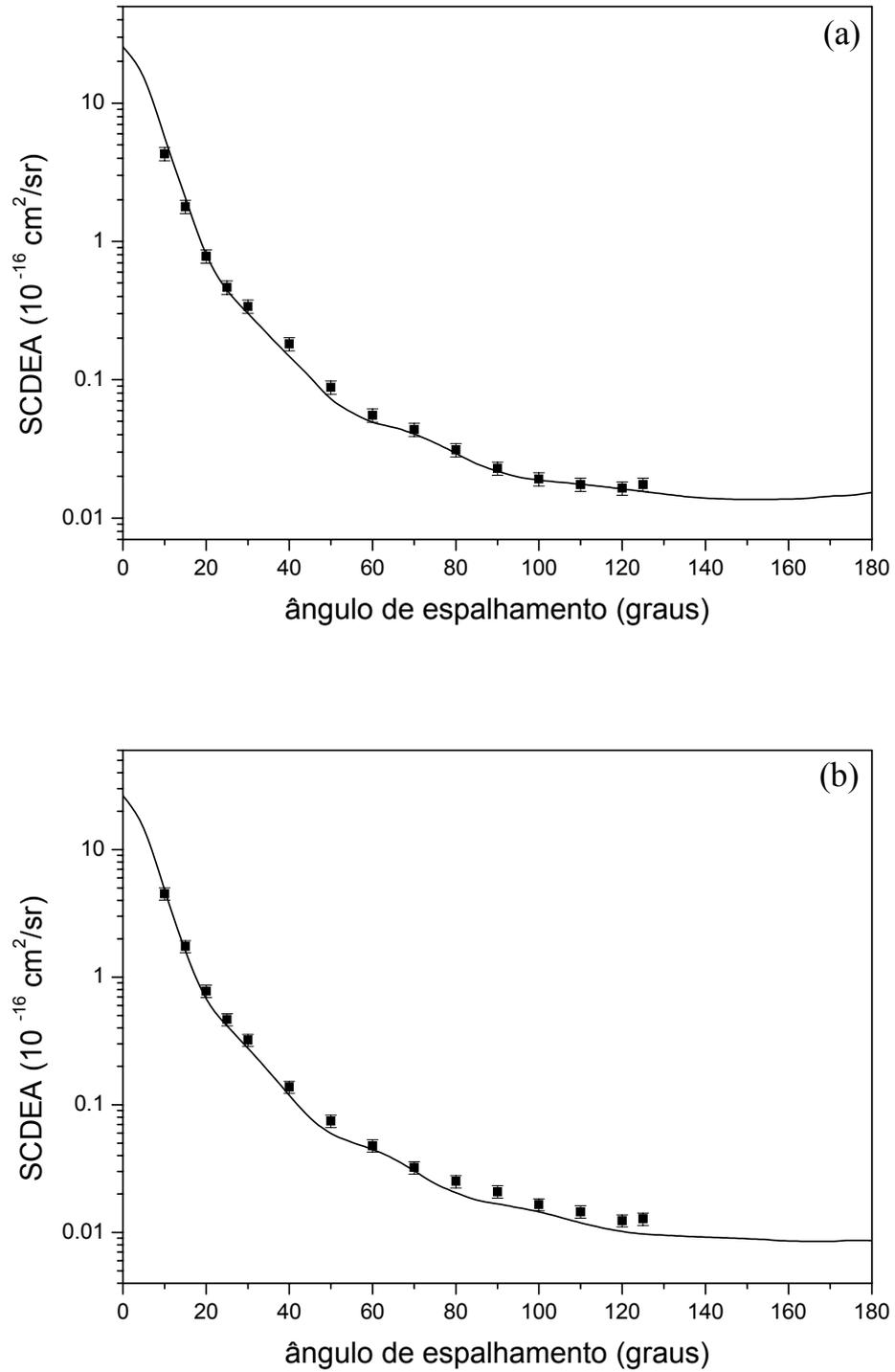


FIGURA 5.27: Mesmo que figura 5.24, mas para energias do elétron incidente de (a) 400 eV e (b) 500 eV.

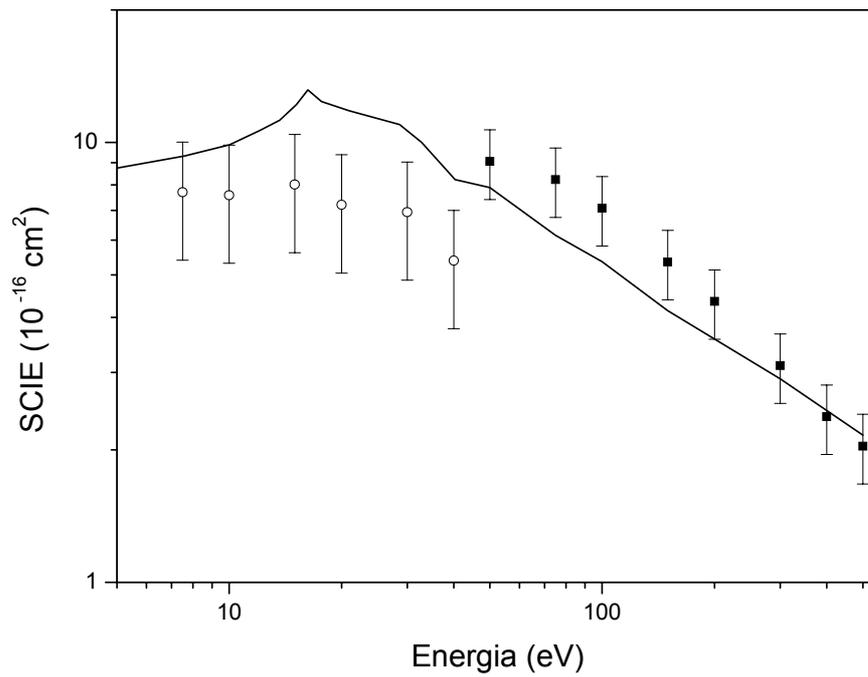


FIGURA 5.28: SCIE para a molécula de NO; nossos dados (■) são comparados com o resultado teórico de Fujimoto e Lee⁹³ e com os dados experimentais de Mojarrabi et al.⁹² (O).

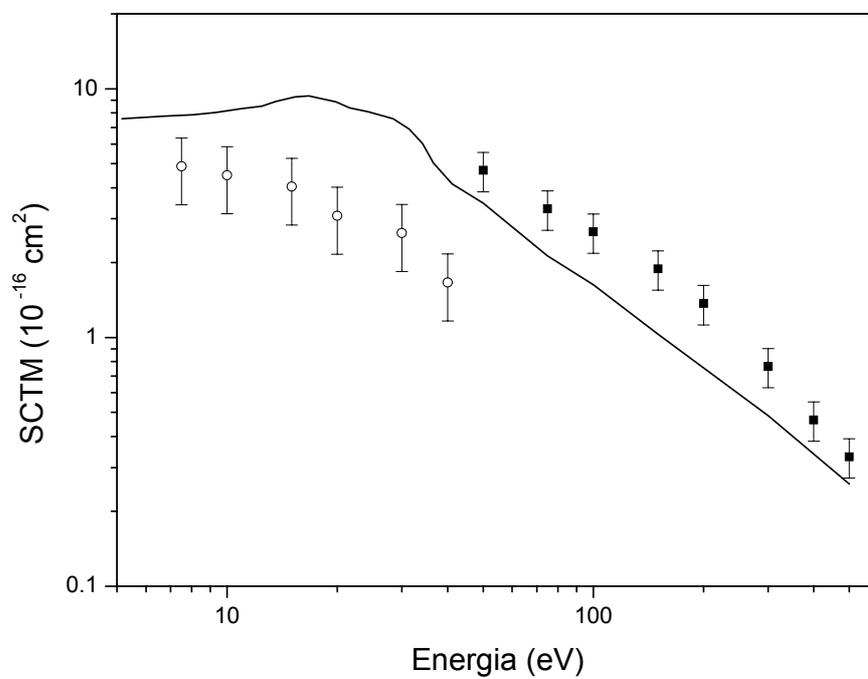


FIGURA 5.29: SCTM para a molécula de NO. Os símbolos são os mesmos que os da figura 5.28

TABELA 5: SCDEA para a molécula de NO (10^{-16} cm²/sr).

Ângulo (graus)	E ₀ (eV)							
	50	75	100	150	200	300	400	500
10	9,54	11,77	12,08	8,47	7,49	5,34	4,86	4,51
15	6,66	7,58	6,99	5,28	3,77	2,36	2,01	1,74
20	4,74	4,37	3,72	2,63	1,81	1,32	0,886	0,779
25	3,02	2,46	2,09	1,42	0,939	0,806	0,524	0,467
30	2,21	1,47	1,10	0,707	0,643	0,602	0,382	0,322
40	1,04	0,596	0,441	0,338	0,328	0,291	0,205	0,137
50	0,510	0,307	0,252	0,220	0,218	0,177	0,099	0,074
60	0,257	0,201	0,188	0,166	0,139	0,109	0,063	0,048
70	0,172	0,144	0,143	0,128	0,098	0,074	0,049	0,032
80	0,124	0,111	0,116	0,103	0,078	0,065	0,035	0,025
90	0,097	0,104	0,113	0,089	0,070	0,054	0,026	0,021
100	0,109	0,123	0,119	0,088	0,072	0,041	0,022	0,017
110	0,175	0,166	0,138	0,101	0,078	0,037	0,020	0,015
120	0,289	0,228	0,172	0,116	0,085	0,036	0,019	0,012
125	0,359	0,253	0,196	0,127	0,089	0,036	0,020	0,013
SCIE	9,05	8,23	7,09	5,35	4,35	3,11	2,38	2,04
SCTM	4,70	3,29	2,66	1,89	1,37	0,766	0,467	0,332

5.8 Resultados obtidos para a molécula de C₂F₆

Perfluoroetano (C₂F₆) é um gás artificial muito utilizado na indústria de alumínio e de semicondutores. É um gás de nova geração para plasmas de processamento de materiais (*plasma etching*)¹⁶. Apesar de suas aplicações atuais, os diversos processos de interação e⁻-C₂F₆ têm sido pouco estudados. Dentre as poucas medidas existentes, dados de SCDEA foram apresentados somente por Takagi et al.⁹⁴ para energias de impacto de 1,5 a 100 eV. Uma revisão dos dados existentes para os processos de espalhamento envolvendo essa molécula foi recentemente publicada por Christophorou et al.¹⁶. Esses autores apontam para a significativa carência de resultados acurados de seções de choque para diversos processos de espalhamento tendo em vista a importância dessa molécula no cenário atual.

Em vista do exposto, apresentamos neste trabalho uma investigação experimental do espalhamento elástico de elétrons por moléculas de C₂F₆ para elétrons com energias de impacto entre 100 e 500 eV.

Para a obtenção dos valores absolutos foi utilizado como padrão secundário o gás nitrogênio, cujas SCDEA foram obtidas por Jansen et al.²⁴. Com o uso desse padrão nossos dados apresentam uma incerteza estimada em 11%. A partir desses resultados, as seções de choque integrais e de transferência de momento foram determinadas conforme o procedimento de extrapolação descrito na seção 4.2 sendo que as incertezas associadas a esses valores são de cerca de 22%. Nas figuras 5.30 a 5.33 e na tabela 6 mostramos os resultados obtidos.

Na figura 5.30(a), mostramos os resultados para energia de 100 eV comparados com os dados experimentais de Takagi et al. que possuem uma incerteza de 15%. Observa-se uma excelente concordância entre os dois resultados experimentais. Não encontramos na literatura outros valores disponíveis para comparação.

Na falta de cálculos teóricos mais sofisticados para a região de energias estudada, incluímos para comparação cálculos de SCDE realizados a partir do modelo dos átomos independentes (MAI). Veja o apêndice A para uma descrição mais detalhada da aproximação teórica utilizada. É conhecido na literatura que esse modelo fornece resultados razoáveis para região de energias altas e intermediárias em geral acima de 200 eV. Para a realização do cálculo consideramos para a descrição do alvo apenas um potencial estático.

Embora a inclusão de processos de troca, correlação e absorção sejam possíveis, não os consideramos no presente trabalho. Pode-se observar um bom acordo qualitativo entre os dados experimentais e os resultados teóricos obtidos através desse modelo, embora resultados quantitativamente melhores sejam observados para as energias de 300, 400 e 500 eV. Esse comportamento é a princípio esperado sendo que uma concordância ainda melhor e também para energias mais baixas pode ser alcançada se os termos de interação que foram desprezados no cálculo forem incluídos.

Na figura 5.33 mostramos os resultados de SCIE e SCTM obtidos após integração numérica sobre os resultados extrapolados em comparação com os dados de Takagi et al. Observa-se um acordo razoável na magnitude das seções de choque. Para a energia de 100 eV, embora as SCDEA apresentem muito boa concordância, a diferença observada nas seções de choque integrais podem estar ligadas ao procedimento de extrapolação.

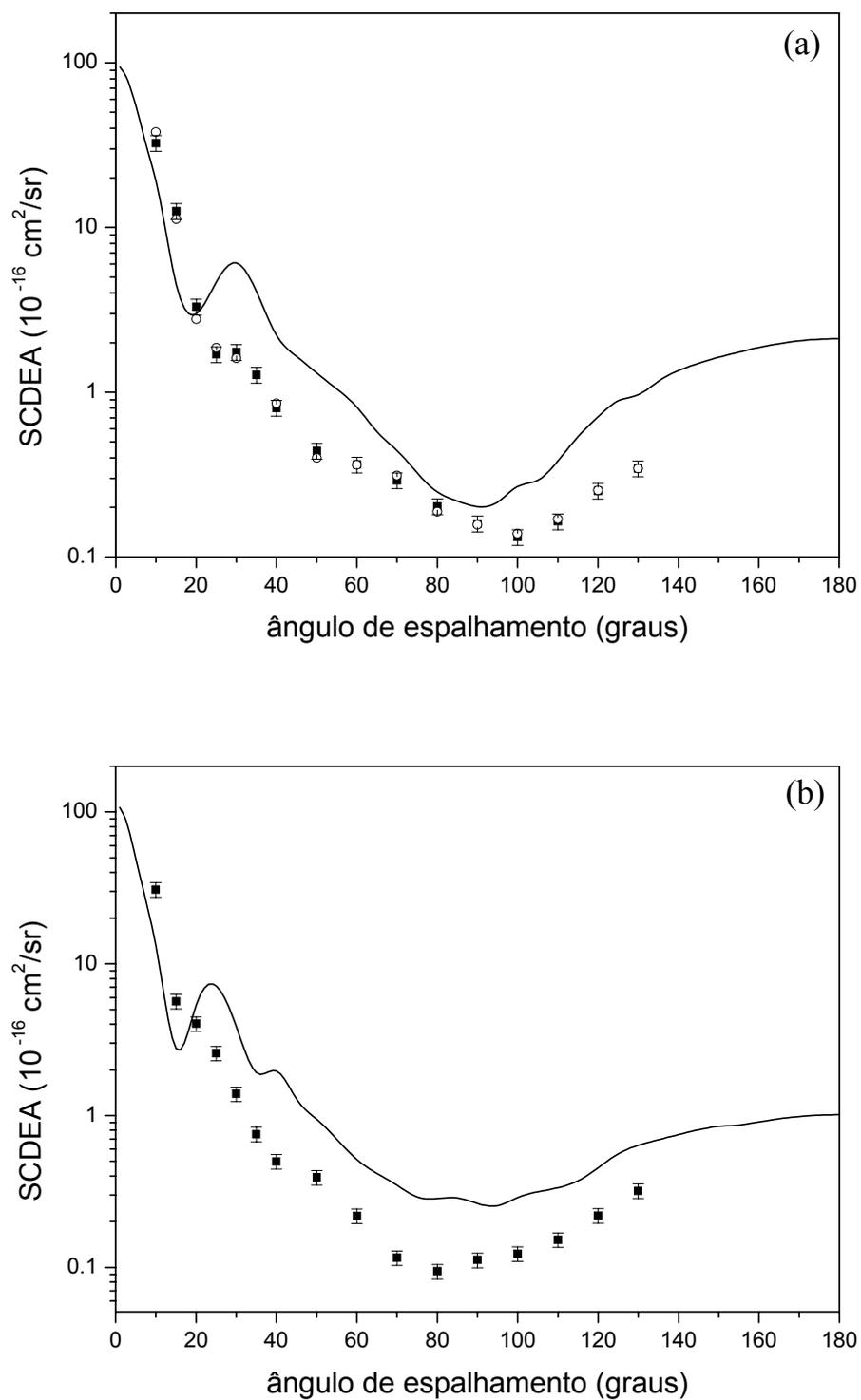


FIGURA 5.30: SCDEA para a molécula de C_2F_6 para elétrons incidentes de (a) 100 eV e (b) 150 eV. Em (a) mostra-se nossos dados (■) comparados com os dados de Takagi et al.⁹⁴ (○); mostra-se também o resultado teórico obtido através do MAI.

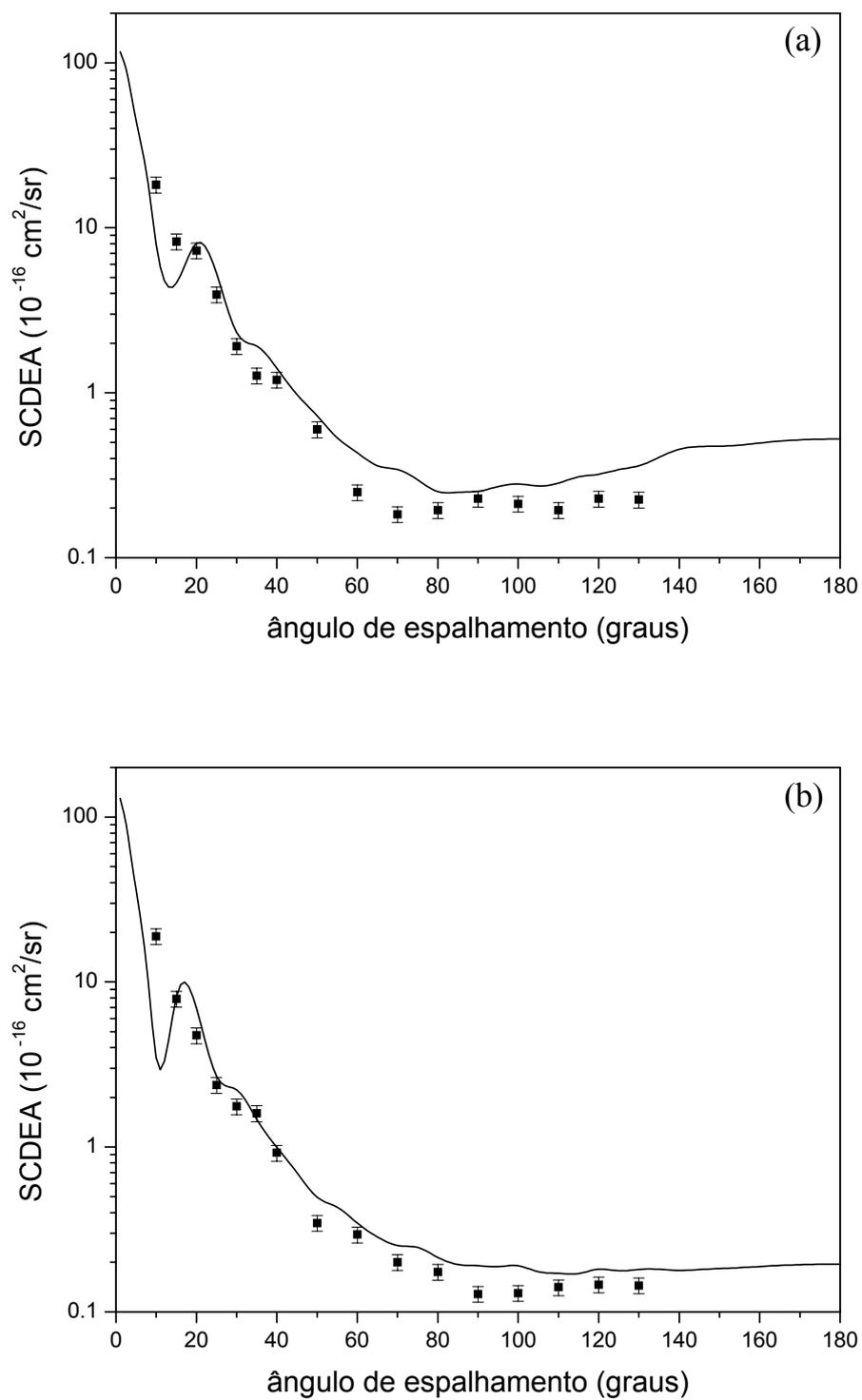


FIGURA 5.31: SCDEA para a molécula de C_2F_6 para elétrons incidentes com energias de (a) 200 eV e (b) 300 eV; nossos dados (■) são comparados com os resultados teóricos obtidos através do MAI.

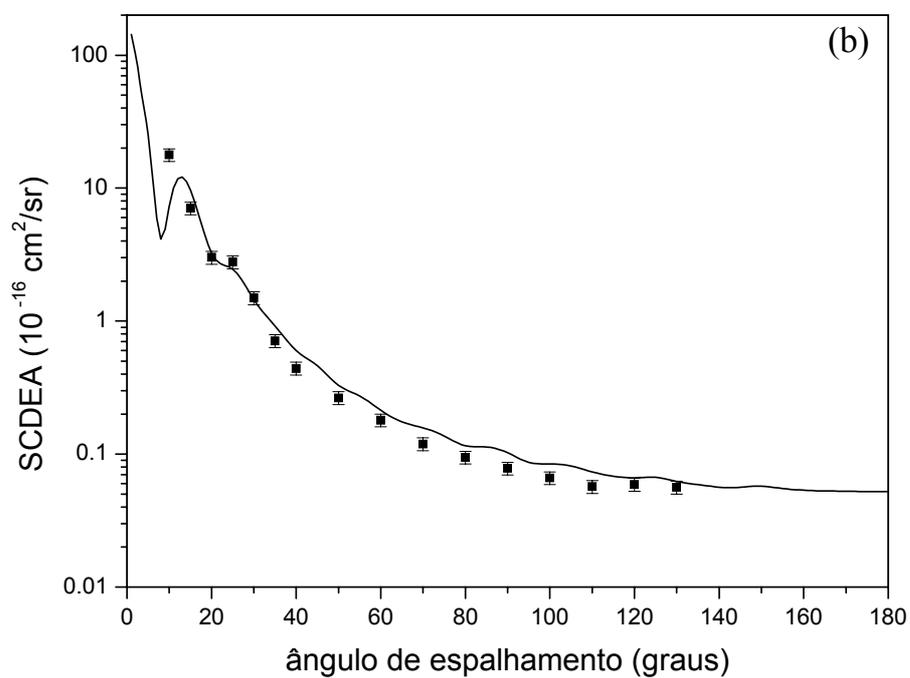
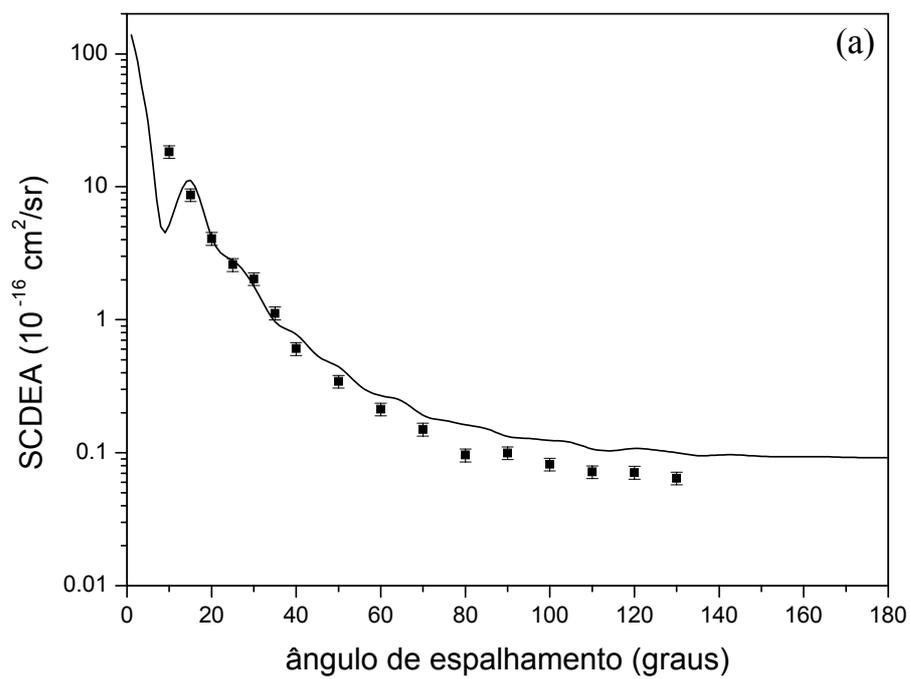


FIGURA 5.32: Mesmo que a figura 5.31, mas para energias do elétron incidente de (a) 400 eV e (b) 500 eV.

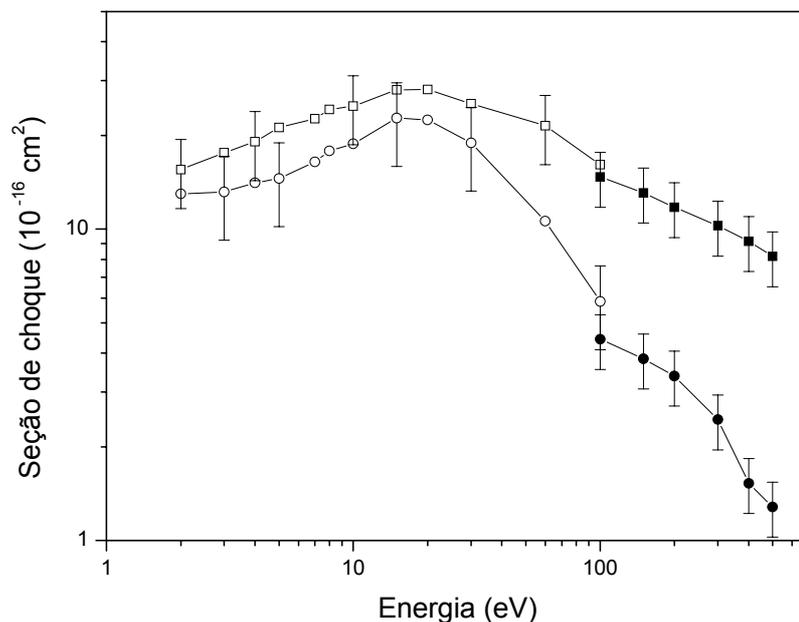


FIGURA 5.33: SCIE e SCTM para a molécula de C_2F_6 . SCIE: nossos resultados (■); Takagi et al.⁹⁴ (□). SCTM: nossos resultados (●); Takagi et al. (○).

TABELA 6: SCDEA para a molécula de C_2F_6 ($10^{-16} \text{ cm}^2/\text{sr}$).

ângulo (graus)	E_0 (eV)					
	100	150	200	300	400	500
10	32,59	30,74	18,28	18,95	18,33	17,84
15	12,56	5,65	8,261	7,91	8,68	7,06
20	3,30	4,03	7,26	4,75	4,08	3,01
25	1,70	2,57	3,93	2,37	2,59	2,78
30	1,75	1,39	1,91	1,76	2,03	1,50
35	1,27	0,754	1,27	1,60	1,12	0,711
40	0,802	0,498	1,20	0,921	0,607	0,442
50	0,440	0,391	0,599	0,346	0,345	0,265
60	0,364	0,218	0,249	0,294	0,213	0,180
70	0,291	0,116	0,183	0,200	0,150	0,119
80	0,203	0,094	0,194	0,175	0,096	0,094
90	0,159	0,112	0,228	0,128	0,099	0,078
100	0,132	0,123	0,212	0,130	0,082	0,066
110	0,164	0,151	0,194	0,141	0,072	0,057
120	0,252	0,219	0,228	0,146	0,071	0,059
130	0,344	0,319	0,225	0,144	0,064	0,056
SCIE	14,70	13,09	11,75	10,25	9,14	8,17
SCTM	4,43	3,84	3,38	2,44	1,53	1,28

5.9 Resultados obtidos para a molécula de CHF₃

Trifluormetano (CHF₃) é um gás de nova geração para plasmas de processamento de materiais (*plasma etching*) devido ao fato de não ser ofensivo à camada de ozônio e por contribuir muito menos para o efeito de aquecimento global quando comparado com o gás CF₄. Assim como para a molécula de C₂F₆, apesar de sua importância atual os processos de interação e⁻-CHF₃ têm sido pouco estudados. Mais especificamente, medidas de SCDEA foram realizadas por Tanaka et al. para energias de impacto de 1,5 a 100 eV e relatadas na literatura em uma revisão dos dados de seção de choque disponíveis para essa molécula feita por Christophorou et al.¹⁴. Esses autores apontam para a significativa carência de resultados experimentais acurados de seções de choque para diversos processos de espalhamento tendo em vista o interesse atual no conhecimento dessas grandezas para essa molécula. Ainda com relação ao processo de espalhamento elástico, mais recentemente cita-se o trabalho teórico-experimental de Varella et al.⁹⁵ e somente do ponto de vista teórico pode-se citar os trabalhos de Natalense et al.²¹ e Morgan et al.⁹⁶.

Portanto, neste trabalho apresentamos uma investigação experimental do espalhamento elástico de elétrons por moléculas de CHF₃ para elétrons com energias de impacto entre 10 e 500 eV. Para a obtenção dos valores absolutos foi utilizado como padrão secundário o gás nitrogênio, cujas SCDEA foram obtidas por Jansen et al.²⁴. Os resultados obtidos com o uso desse padrão apresentam uma incerteza de 11%. A partir desses resultados, as seções de choque integrais e de transferência de momento, para as energias acima de 50 eV, foram determinadas conforme o procedimento de extrapolação descrito na seção 4.2 sendo que as incertezas associadas a esses valores são de cerca de 22%.

Nas figuras 5.34 e 5.35 e na tabela 7 apresentamos nossos resultados para energias de impacto de 10, 15, 20 e 30 eV obtidos com o EEBE. Os resultados são comparados com os dados experimentais disponíveis e com os dados teóricos de Natalense et al. e Varella et al. Com exceção dos dados de Tanaka et al., a 10 eV nossos resultados apresentam uma concordância bastante razoável com os demais resultados experimentais e com os cálculos teóricos.

Nas figuras 5.36 a 5.39 e na tabela 8 apresentamos os resultados obtidos para energias acima de 50 eV fazendo-se uso do EEEI. Na figura 5.36 observa-se os resultados

para as energias de impacto de 50 e 75 eV. Não há para essas energias outros resultados disponíveis para comparação. Nas figuras seguintes, de 5.37 a 5.39, apresentamos os resultados para energias de impacto de 100, 150, 200, 300, 400 e 500 eV. Na figura 5.37(a) nossos resultados para elétrons de 100 eV são comparados com os dados de Tanaka et al. Observa-se neste caso uma excelente concordância entre os dados experimentais. Para as demais energias intermediárias não há resultados disponíveis para comparação. Na figura 5.40 comparamos os resultados a 100 eV com as SCDEA para as moléculas de CF_4 e CH_4 . Observa-se neste caso o efeito sobre a SCDEA da substituição do átomo de hidrogênio pelo átomo de flúor.

Assim como para a molécula de C_2F_6 , na falta de cálculos teóricos mais sofisticados para a região de energias acima de 100 eV, incluímos nas figuras 5.37 a 5.39 cálculos realizados a partir do modelo dos átomos independentes. Pode-se observar um bom acordo qualitativo entre os resultados experimentais e o obtido através desse modelo.

Na figura 5.41 apresentamos os resultados de SCIE juntamente com resultados recomendados¹⁴ de seção de choque total (SCT) e com dados de seção de choque de ionização total (SCIT) obtidos por Iga et al.⁹⁷ para efeito de comparação. Observa-se que os resultados obtidos de SCIE são compatíveis aos dados existentes de SCT. Efetuamos a subtração dos valores de SCIE dos dados de SCT e a diferença praticamente resulta nos processos de ionização conforme se observa na figura 5.41, resultado este próximo do esperado.

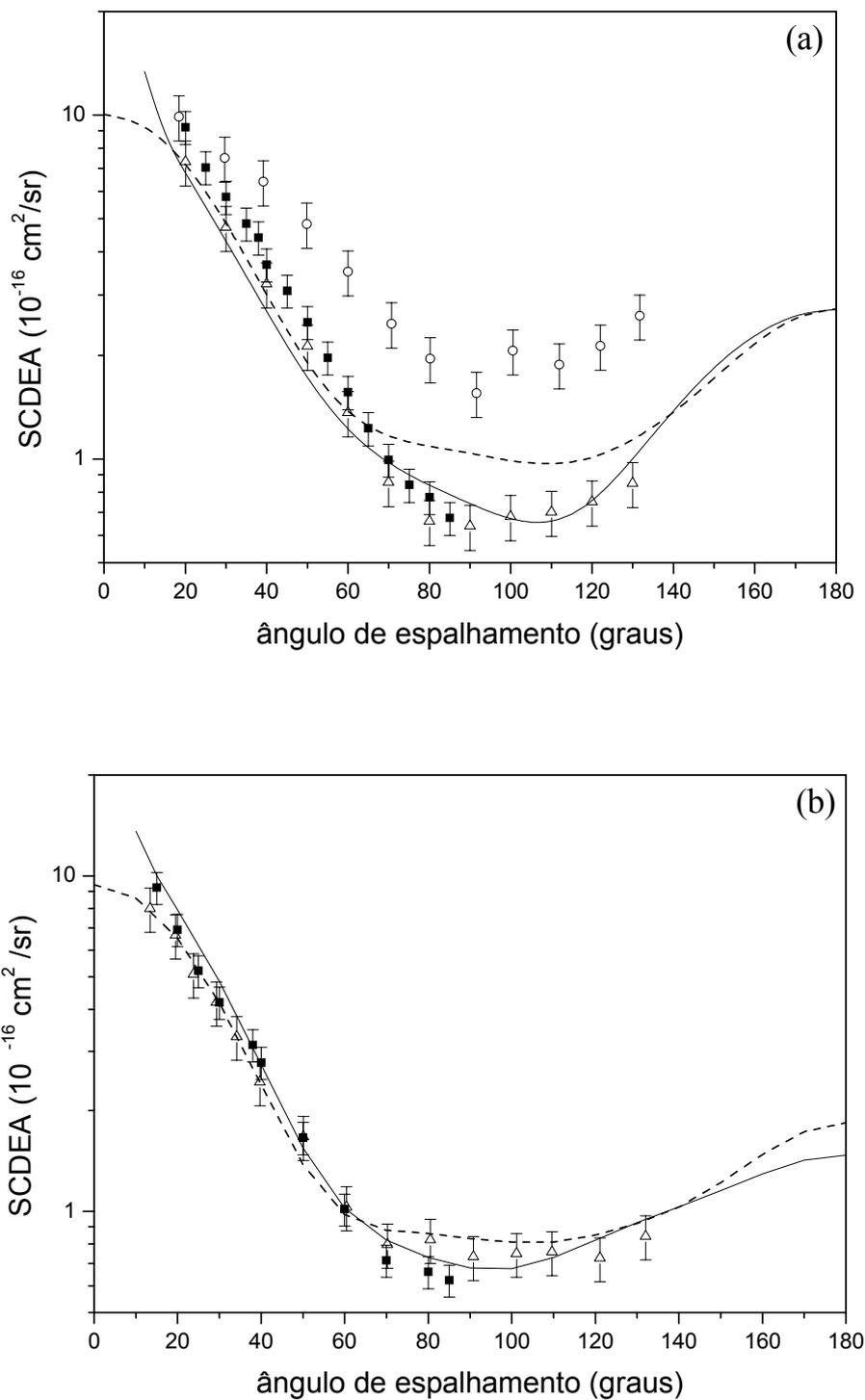


FIGURA 5.34: SCDEA para a molécula de CHF₃ para elétrons incidentes de (a) 10 eV e (b) 15 eV. Nossos resultados (■) são comparados com os dados experimentais relatados por Christophorou et al.¹⁴ (○) e Varella et al.⁹⁵ (△) e com os cálculos teóricos de Natalense et al.²¹ (linha tracejada) e Varella et al.⁹⁵ (linha sólida).

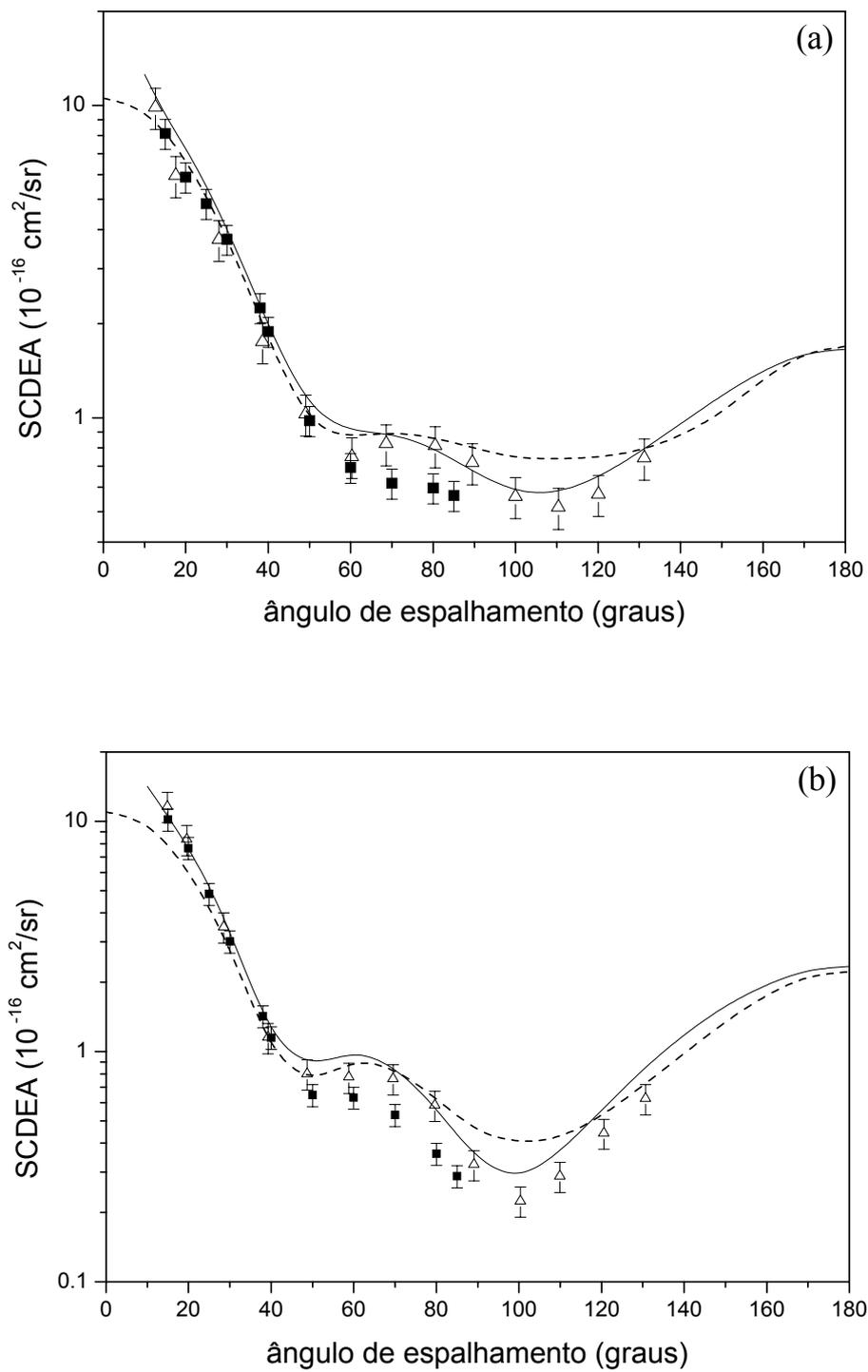


FIGURA 5.35: Mesmo que figura 5.34, mas para elétrons com energias de (a) 20 eV e (b) 30 eV.

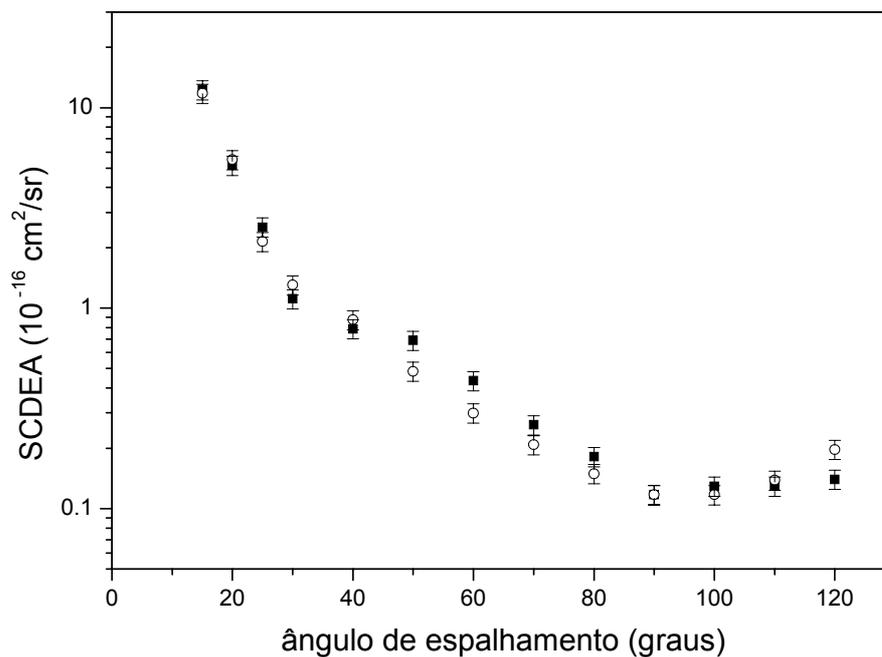


FIGURA 5.36: SCDEA para a molécula de CHF₃ para elétrons com energias de (■) 50 eV e (○) 75 eV.

TABELA 7: SCDEA para a molécula de CHF₃ (10^{-16} cm²/sr) obtidas com o EEBE.

Ângulo (graus)	E ₀ (eV)			
	10	15	20	30
15	9,22	9,23	8,12	10,18
20	7,05	6,91	5,89	7,65
25	5,78	5,21	4,84	4,83
30	4,83	4,20	3,72	3,00
35	4,40			
38	3,68	3,14	2,25	1,42
40	3,08	2,78	1,89	1,15
45	2,49			
50	1,97	1,66	0,979	0,647
55	1,56			
60	1,23	1,02	0,692	0,631
65	0,995			
70	0,841	0,715	0,617	0,531
75	0,774			
80	0,674	0,662	0,596	0,360
85	0,555	0,624	0,563	0,287

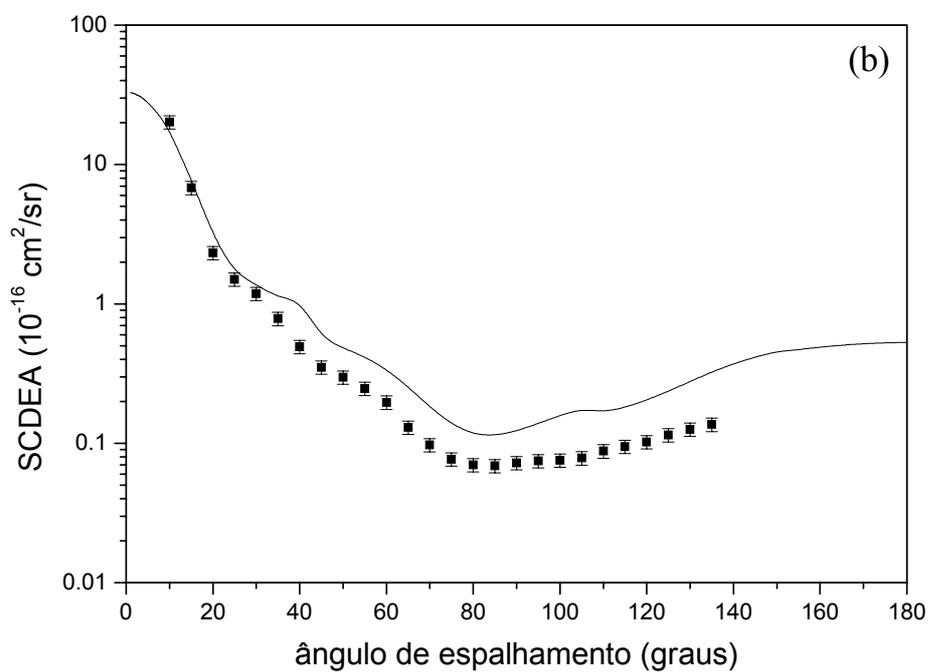
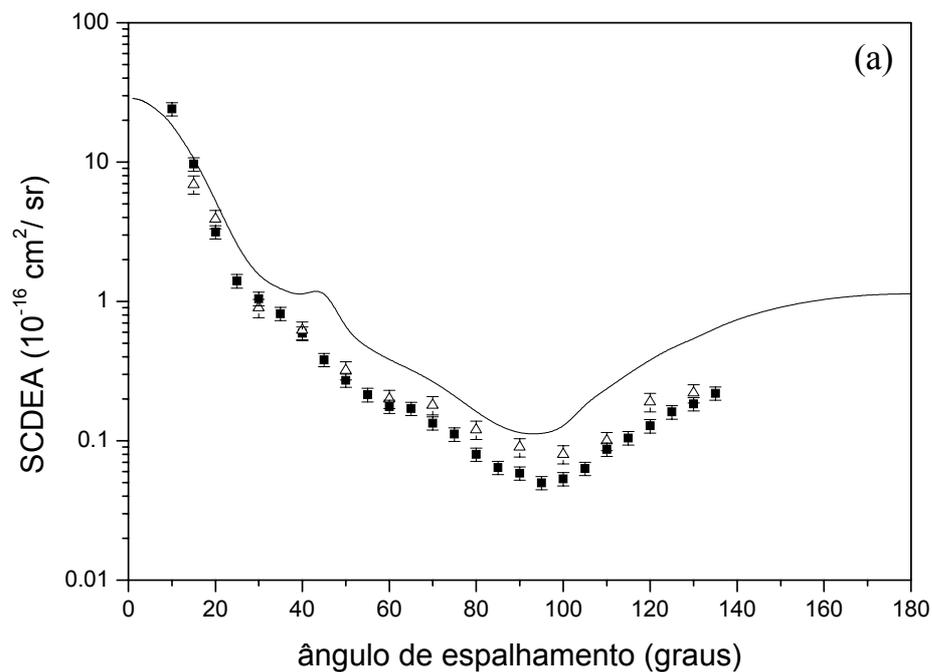


FIGURA 5.37: SCDEA para a molécula de CHF_3 para elétrons incidentes de (a) 100 eV; (b) 150 eV. Em (a) nossos resultados (■) são comparados com os dados experimentais relatados por Christophorou et al.¹⁴ (△). Mostra-se também os resultados obtidos através do MAI (linha sólida).

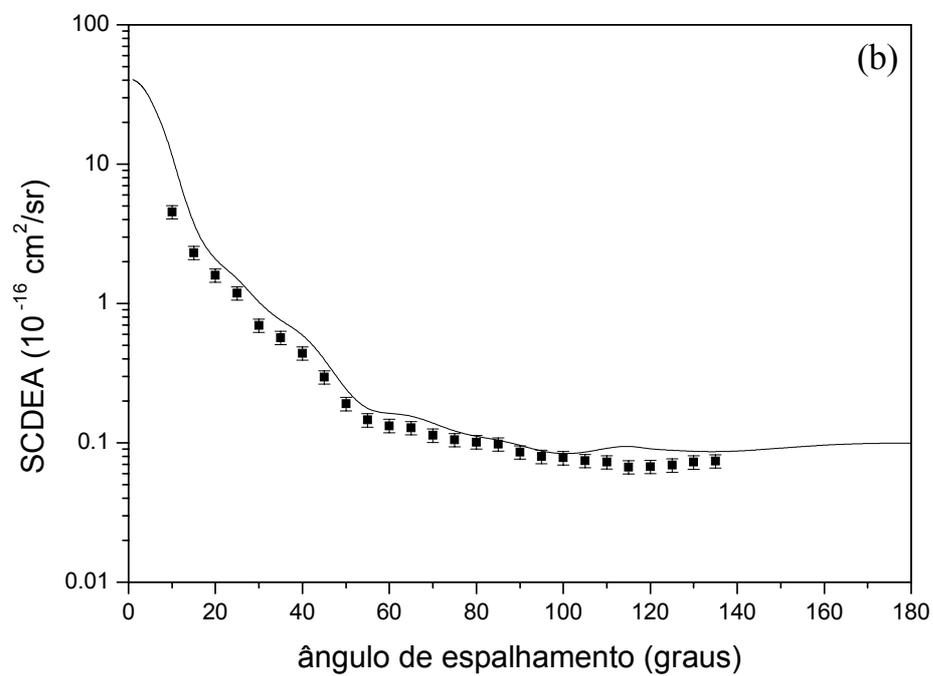
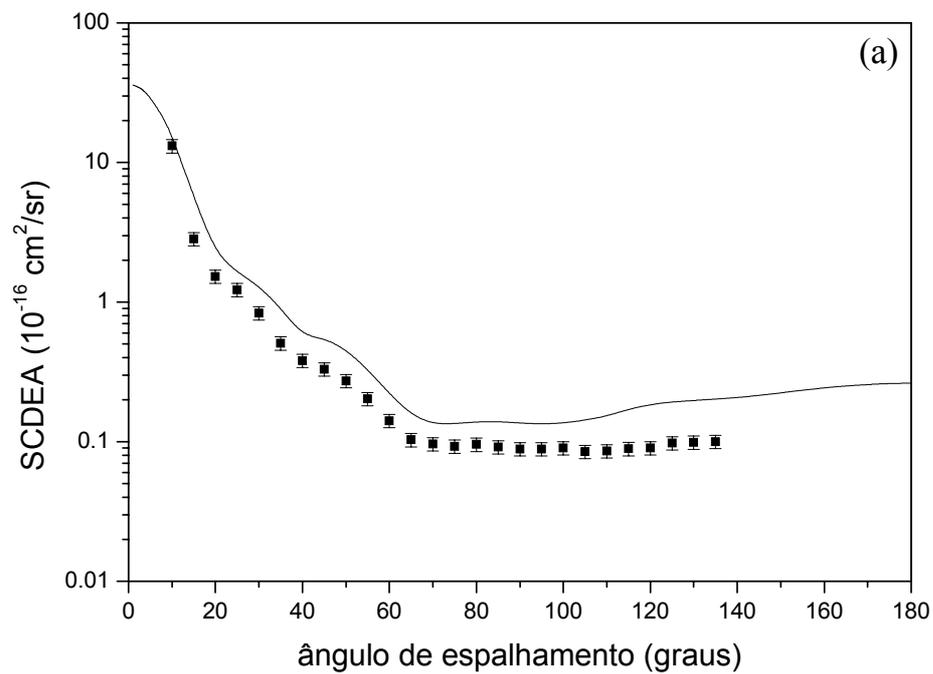


FIGURA 5.38: Mesmo que figura 5.37, mas para energia do elétron incidente de (a) 200 eV e (b) 300 eV.

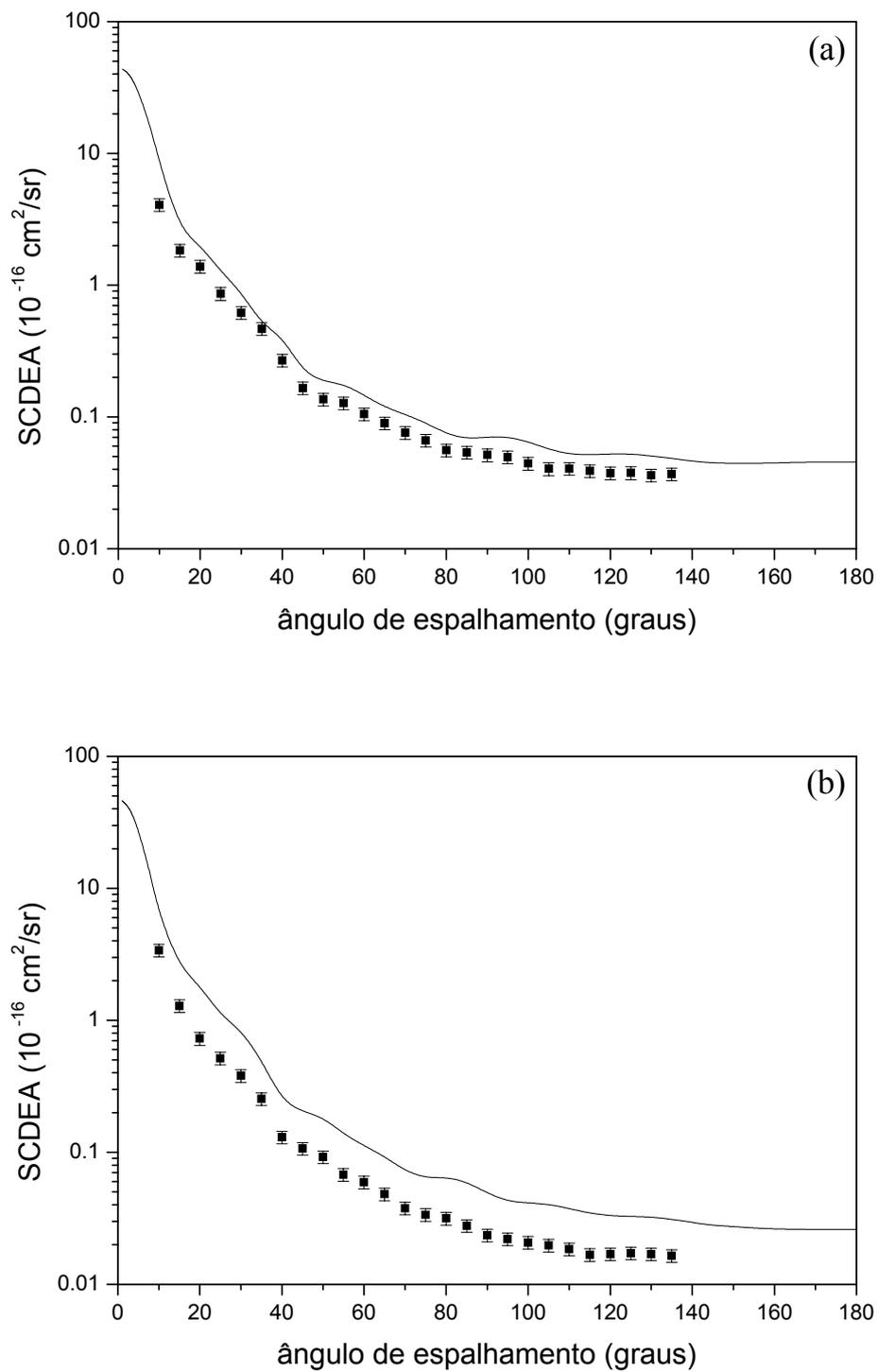


FIGURA 5.39: Mesmo que figura 5.37, mas para energia do elétron incidente de (a) 400 eV e (b) 500 eV.

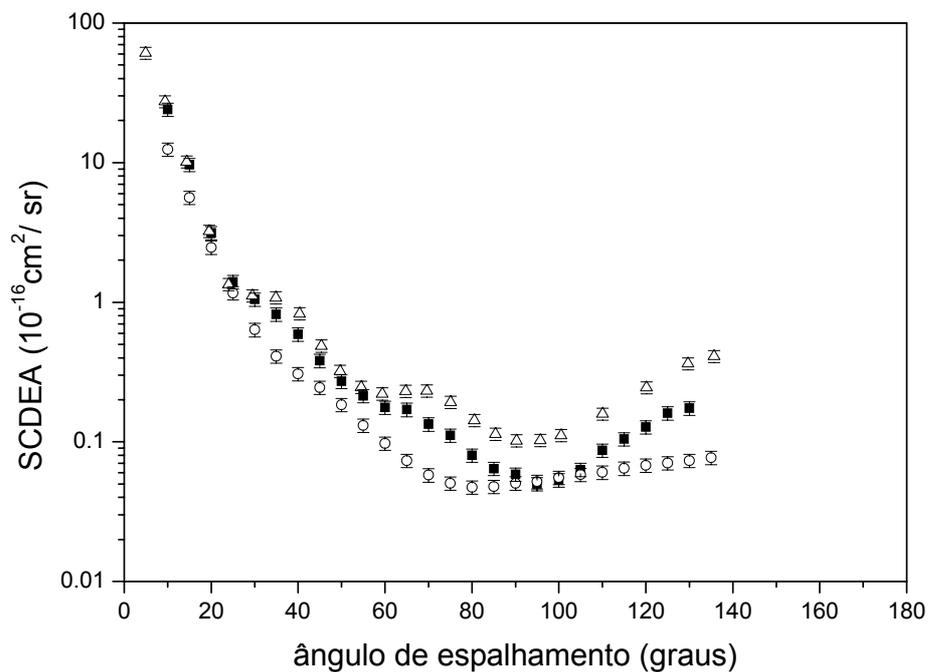


FIGURA 5.40: SCDEA para as moléculas de CHF₃, CH₄ e CF₄ para elétrons incidentes de 100 eV; Nossos resultados para CHF₃ (■) e CH₄ (○) são comparados com os dados de Sakae et al.⁶³ para CF₄ (△).

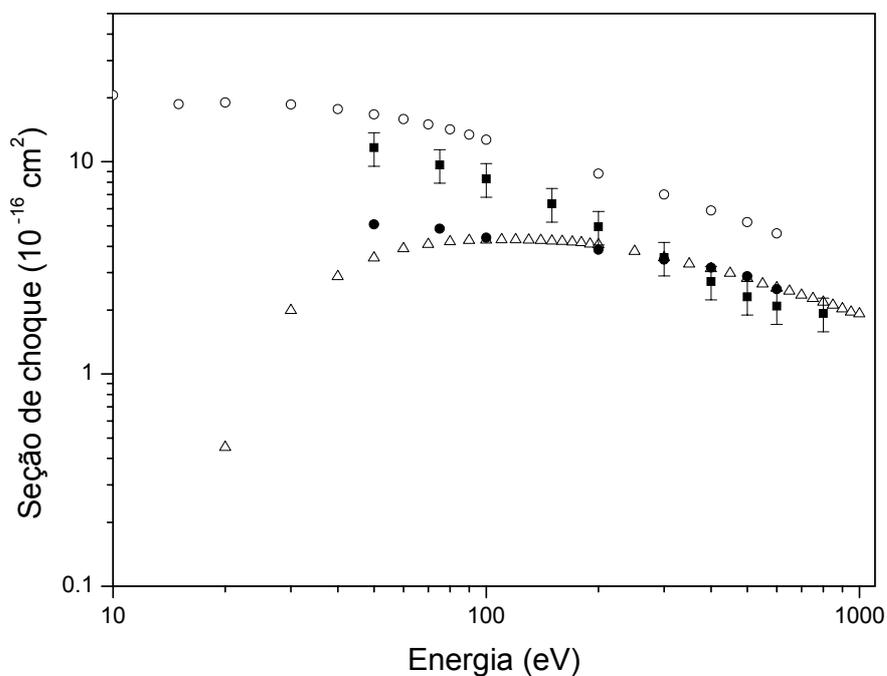


FIGURA 5.41: Comparação dos resultados de SCIE (■) para a molécula de CHF₃ com valores recomendados¹⁴ de SCT (○) e SCIT de Iga et al.⁹⁷ (△). Mostram-se também os resultados obtidos pela subtração da SCIE da SCT (●).

TABELA 8: SCDEA para a molécula de CHF₃ (10⁻¹⁶ cm²/sr) obtidas com o EEEL.

Ângulo (graus)	E ₀ (eV)							
	50	75	100	150	200	300	400	500
10			24,06	20,21	13,14	8,39	4,07	3,39
15	12,31	11,78	9,61	6,81	2,84	2,32	1,84	1,29
20	5,17	5,51	3,14	2,32	1,52	1,59	1,39	0,726
25	2,54	2,15	1,40	1,50	1,23	1,187	0,860	0,516
30	1,11	1,31	1,05	1,19	0,834	0,697	0,617	0,380
35			0,818	0,784	0,508	0,569	0,467	0,254
40	0,788	0,875	0,590	0,493	0,381	0,440	0,268	0,130
45			0,381	0,352	0,331	0,296	0,165	0,107
50	0,691	0,484	0,271	0,298	0,273	0,190	0,136	0,092
55			0,214	0,248	0,203	0,146	0,127	0,068
60	0,434	0,299	0,176	0,197	0,142	0,133	0,105	0,059
65			0,170	0,130	0,103	0,128	0,089	0,048
70	0,262	0,208	0,134	0,097	0,096	0,113	0,076	0,038
75			0,111	0,077	0,092	0,105	0,066	0,033
80	0,182	0,149	0,079	0,070	0,095	0,101	0,056	0,032
85			0,064	0,068	0,092	0,098	0,054	0,028
90	0,117	0,117	0,056	0,072	0,088	0,086	0,051	0,024
95			0,055	0,075	0,089	0,079	0,049	0,022
100	0,129	0,117	0,053	0,076	0,090	0,078	0,044	0,021
105			0,063	0,078	0,085	0,074	0,040	0,020
110	0,129	0,138	0,087	0,088	0,086	0,073	0,040	0,018
115			0,105	0,095	0,090	0,067	0,038	0,017
120	0,36	0,197	0,128	0,102	0,090	0,067	0,037	0,017
125			0,161	0,115	0,098	0,069	0,038	0,017
130			0,184	0,126	0,099	0,072	0,036	0,016
135			0,219	0,136	0,100	0,074	0,037	0,016
SCIE	11,63	9,67	8,32	6,35	4,94	3,54	2,72	2,31
SCTM	5,58	4,05	3,61	2,19	1,72	1,12	0,799	0,660

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Ao longo deste trabalho são apresentadas medidas de seções de choque diferenciais elásticas absolutas para o espalhamento de elétrons por alvos moleculares em fase gasosa. Foram realizadas medidas em moléculas de OCS, CO₂, CH₄, NO, N₂O, C₂F₆ e CHF₃. São apresentados diversos resultados inéditos de SCDEA para essas moléculas na região de energias de impacto do elétron incidente entre 50 e 800 eV.

Os resultados experimentais obtidos confirmam a eficiência do procedimento experimental utilizado caracterizado pela aplicação da técnica de fluxo relativo. Um ponto importante a ser destacado é que a validade do método em condições de fluxo gasoso fora do regime previsto por Olander e Kruger pôde ser verificada. Para isso, fez-se um estudo sistemático com o uso de diversos padrões secundários e dentro das condições experimentais utilizadas bons resultados foram obtidos.

Nossos resultados quando comparados com outros resultados experimentais disponíveis na literatura para os alvos estudados mostram em geral boa concordância. Da mesma forma a comparação dos dados experimentais com previsões teóricas são encorajadoras. Particularmente com relação aos cálculos teóricos os resultados para elétrons de energias intermediárias mostram a importância da inclusão de efeitos de absorção na realização desses cálculos para a correta descrição das SCDEA nessa região de energia de impacto. Sem a inclusão desse efeito os resultados teóricos poderiam superestimar os valores das seções de choque.

Um ponto de destaque neste trabalho foi a construção de um novo sistema experimental que permite a realização de medidas de SCDEA para elétrons de baixas energias. Esse espectrômetro foi construído com o intuito de estender a cobertura em energia do elétron incidente complementando as medidas realizadas com o espectrômetro já existente.

Esse novo sistema foi testado com sucesso e medidas de SCDEA para a interação e⁻-CHF₃ foram realizadas para energias de impacto de 10, 15, 20 e 30 eV. Com isso abrem-se novas perspectivas de investigação sobre a interação de elétrons de baixas energias

com alvos moleculares. Medidas de SCDEA com elétrons de baixas energias são apresentadas pela primeira vez no país.

Nesse novo espectrômetro de elétrons também foi introduzido um sistema defletor magnético com o objetivo de realizar medidas de SCDEA até o ângulo de 180° . Entretanto, o uso dessa técnica ainda carece de maior sistematização. Resultados obtidos com esse novo sistema são mostrados no capítulo 3 e demonstram o grande potencial dessa técnica para trabalhos futuros.

Concluimos este trabalho destacando que os objetivos propostos foram alcançados. Os resultados de SCDEA obtidos são confiáveis e de forma geral concordam com os resultados disponíveis na literatura. Trabalhos futuros poderão ser desenvolvidos para outras moléculas fazendo-se uso dos dois espectrômetros utilizados tendo em vista que existem diversas moléculas que necessitam serem estudadas em um amplo espectro de energias de impacto.

REFERÊNCIAS

- [1] MASSEY, H. S. W. **Electronic and ionic impact phenomena**. Oxford: Clarendon Press, 1969. 2.
- [2] CSANAK, G. et al. Elastic scattering of electrons by molecules. In: _____. **Electron-molecule interactions and their applications**. New York: Academic Press, 1984. 1. 152p.
- [3] BECKER, K. H. et al. Workshop report, **Electron-driven processes**: scientific challenges and technological opportunities. Stevens Institute of Technology, 2000. Disponível em <<http://www.phys.ncl.ac.uk/research/atomic/irm/EDPs.pdf>>.
- [4] JOACHAIN, C. J. **Quantum collision theory**. 3^o ed. Amsterdam: North-Holland Physics Publishing, 1983. 710p.
- [5] MANOS, D. M.; FLAMM, D. L. (Eds.). **Plasma etching, an introduction**. San Diego: Academic Press, Inc., 1989. 476p.
- [6] BOUDAÏFFA, B. et al. Resonant formation of DNA strand breaks by low-energy (3 to 20 eV) electrons. **Science**, v.287, n.5458, p.1658-1660, março 2000.
- [7] Panel on database needs in plasma processing. **Database needs for modeling and simulation of plasma processing**. National Research Council Board on Physics and Astronomy, Washington, D.C.: National Academy Press, 1996.
- [8] TRAJMAR, S.; REGISTER, D. F.; CHUTJIAN, A. Electron scattering by molecules II. Experimental methods and data. **Physics Reports**, v.97, n.3, p.219-356, ago. 1983.
- [9] SHIMAMURA, I. Cross sections for collisions of electrons with atoms and molecules. **Scientific Papers of the Institute of Physical and Chemical Research**, v.82, n.1, p.1-51, 1989.

- [10] ZECCA, A.; KARWASZ, G. P.; BRUSA, R. S. One century of experiments on electron - atom and molecule scattering: A critical review of integral cross sections. I. Atoms and diatomic molecules. **Rivista del Nuovo Cimento**, v.19, n.5, p.1-146, 1996.
- [11] KARWASZ, G. P.; BRUSA, R. S.; ZECCA, A. One century of experiments on electron-atom and molecule scattering: A critical review of integral cross-sections. II. Polyatomic molecules. **Rivista del Nuovo Cimento**, v.24, n.1, p.1-118, jan. 2001.
- [12] KARWASZ, G. P.; BRUSA, R. S.; ZECCA, A. One century of experiments on electron - atom and molecule scattering: A critical review of integral cross sections. III. Hydrocarbons and halides. **Rivista del Nuovo Cimento**, v.24, n.4, p.1-101, abril 2001.
- [13] CHRISTOPHOROU, L. G.; OLTHOFF, J. K.; RAO, M. V. S. S. Electron interactions with CF_4 . **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v.25, n.5, p.1341-1388, set. 1996.
- [14] CHRISTOPHOROU, L. G.; OLTHOFF, J. K.; RAO, M. V. S. S. Electron interactions with CHF_3 . **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v.26, n.1, p.1-15, jan. 1997.
- [15] CHRISTOPHOROU, L. G.; OLTHOFF, J. K.; WANG, Y. Electron interactions with CCl_2F_2 . **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v.26, n.5, p.1205-1237, set. 1997.
- [16] CHRISTOPHOROU, L. G.; OLTHOFF, J. K. Electron interactions with C_2F_6 . **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v.27, n.1, p.1-29, jan. 1998.
- [17] IGA, I. et al. Elastic and total cross sections for electron-carbon dioxide collisions in the intermediate energy range. **Journal of Physics B, Atomic, Molecular and Optical Physics**, v.32, n.17, p.4373-4388, set. 1999.
- [18] IGA, I. et al. Elastic cross sections for e^- - CH_4 collisions at intermediate energies. **Physical Review A**, v.61, n.2, p.022708 (1-8), fev. 2000.
- [19] MICHELIN, S. E. et al. Elastic and total cross sections for electron-carbonyl sulfide collisions. **Journal of Physics B, Atomic, Molecular and Optical Physics**, v.33, n.14, p.3293-3306, set. 2000.
- [20] TANAKA, H. et al. Elastic collisions of low- to intermediate-energy electrons from carbon dioxide: Experimental and theoretical differential cross sections. **Physical Review A**, v.57, n.3, p.1798-1808, mar. 1998.

[21] NATALENSE, A. P. P. et al. Applications of the Schwinger multichannel method with pseudopotentials to electron scattering from polyatomic molecules I. Elastic cross sections. **Brazilian Journal of Physics**, v.31, n.1, p.15-20, mar. 2001.

[22] GIANTURCO, F. A.; JAIN, A. The theory of electron scattering from polyatomic molecules. **Physics Reports**, v.143, n.6, p.347-425, dez. 1986.

[23] KUYATT, C. E. **Methods of Experimental Physics**. New York: Academic Press, 1968. parte A, 7.

[24] JANSEN, R. H. J. et al. Absolute differential cross sections for elastic scattering of electrons by helium, neon, argon and molecular nitrogen. **Journal of Physics B, Atomic and Molecular Physics**, v.9, n.2, p.185-212, fev. 1976.

[25] BONHAM, R. A.; WELLENSTEIN, H. F. Effect of finite scattering volume and detector geometry on measured electron-impact spectra in crossed-beam experiments. **Journal of Applied Physics**, v.44, n.6, p.2631-2634, jun. 1973.

[26] BRINKMANN, R. T.; TRAJMAR, S. J. Effective path length corrections in beam-beam scattering experiments. **Journal of Physics E: Scientific Instruments**, v.14, n.2, p.245-255, fev. 1981.

[27] NICKEL, J. C. et al. Principles and procedures for determining absolute differential electron-molecule (atom) scattering cross sections. **Journal of Physics E: Scientific Instruments**, v.22, n.9, p.730-738, set. 1989.

[28] REGISTER, D. F.; TRAJMAR, S.; SRIVASTAVA, S. K. Absolute elastic differential electron scattering cross sections for He: A proposed calibration standard from 5 to 200 eV. **Physical Review A**, v.21, n.4, p.1134-1151, jul. 1980.

[29] SRIVASTAVA, S. K.; CHUTJIAN, A.; TRAJMAR, S. Absolute elastic differential electron scattering cross sections in the intermediate energy region. I. H₂. **Journal of Chemical Physics**, v.63, n.6, p.2659-2665, set. 1975.

[30] NICKEL, J. C. et al. Absolute elastic differential electron scattering cross sections for carbon monoxide and molecular nitrogen in the intermediate energy region. **Journal of Physics B, Atomic, Molecular and Optical Physics**, v.21, n.10, p.1867-1878, maio 1988.

[31] OLANDER, D. R.; KRUGER, V. Molecular beam sources fabricated from multichannel arrays. III. The exit density problem. **Journal of Applied Physics**, v.41, n.7, p.2769-2776, jun. 1970.

[32] BUCKMAN, S. J. et al. Spatial profiles of effusive molecular beams and their dependence on gas species. **Measurement Science and Technology**, v.4, n.10, p.1143-1153, out. 1993.

[33] RUGAMAS, F. et al. Angular profiles of molecular beams from effusive tube sources: I. Experiment. **Measurement Science and Technology**, v.11, n.12, p.1750-1765, dez. 2000.

[34] HOMEM, M. G. P. **Medidas de seção de choque diferencial para o espalhamento elástico de elétrons por moléculas poliatômicas**. 1996. 88 f. Dissertação (Mestrado em Física Atômica e Molecular), Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1996.

[35] IGA I.; NOGUEIRA, J. C.; LEE, M.-T. Elastic scattering of electrons from CO₂ in the intermediate energy range. **Journal of Physics B, Atomic and Molecular Physics**, v.17, n.6, p.L185-L189, mar.1984.

[36] IGA, I. et al. Elastic differential cross section measurements for electron scattering from Ar and O₂ in the intermediate-energy range. **Journal of Physics B, Atomic and Molecular Physics**, v.20, n.5, p.1095-1104, mar.1987.

[37] SIMPSON, J. A. Design of retarding field energy analyzers. **Review of Scientific Instruments**, v.32, n.12, p.1283-1293, dez. 1961.

[38] HUCHITAL, D. A.; RIGDEN, J. D. Resolution and sensitivity of the spherical-grid retarding potential analyzer. **Journal of Applied Physics**, v.43, n.5, p.2291-2302, maio 1970.

[39] CHANTRY, P. J. An automated retarding potential difference technique using a multichannel scaler. **Review of Scientific Instruments**, v.40, n.7, p.884-889, jul.1969.

[40] GOLDEN, D. E.; ZECCA, A. An energy modulated high energy resolution electron spectrometer. **Review of Scientific Instruments**, v.42, n.2, p.210-216, fev.1971.

[41] STAIB, P.; DINKLAGE, U. Recent developments on an improved retarding-field analyser. **Journal of Physics E: Scientific Instruments**, v.10, n.9, p.914-921, set. 1977.

[42] REGISTER, D. F.; TRAJMAR, S. Differential, integral, and momentum-transfer cross sections for elastic electron scattering by neon: 5 to 100 eV. **Physical Review A**, v.29, n.4, p.1785-1792, abril 1984.

[43] ORIENT, O. J.; IGA, I.; SRIVASTAVA, S. K. Elastic scattering of electrons from SO₂. **Journal of Chemical Physics**, v.77, n.7, p.3523-3526, out. 1982.

[44] MOORE, J. H.; DAVIS, C. C.; COPLAN, M. A. **Building scientific apparatus: A practical guide to design and construction**. 2^o ed, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1989. 549p.

[45] KING, G. C. **Lecture Notes**. Disponível em <<http://www.phys.ncl.ac.uk/research/atomic/irm/EDPs.pdf>>.

[46] KLEMPERER, O.; BARNETT, M. E. **Electron optics**. 3^o ed., Cambridge: Cambridge University Press, 1971. 506p.

[47] PIERCE, J. R. **Theory and design of electron beams**. 2^o ed., New York: Van Nostrand 1954. 222p.

[48] HARTING, E.; READ, F. H. **Electrostatic Lenses**. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company, 1976. 330p.

[49] KUYATT, C. E. **Lecture notes**. 1967. (Notas de aulas não publicadas).

[50] READ, F. H.; CHANNING, J. M. Production and optical properties of an unscreened but localized magnetic field. **Review of Scientific Instruments**, v.67, n.6, p.2372-2377, jun. 1996.

[51] ZUBEK, M. et al. Measurements of elastic electron scattering in the backward hemisphere. **Journal of Physics B, Atomic, Molecular and Optical Physics**, v.29, n.6, p. L239-L244, mar. 1996.

[52] WILLIAMS, J. F.; WILLIS, B. A. The scattering of electrons from inert gases. I. Absolute differential elastic cross sections for argon atoms. **Journal of Physics B, Atomic and Molecular Physics**, v.8, n.10, p.1670-1682, jul.1975.

[53] SAGARA, T.; BOESTEN, L. On the nonlinear pressure dependence of the flow rate in crossed-beam experiments. **Journal of Physics B, Atomic, Molecular and Optical Physics**, v.31, n.15, p.3455-3464, ago. 1998.

[54] KHAKOO, M. A. et al. Differential electron scattering from acetylene-elastic scattering and vibrational excitation. **Journal of Physics B, Atomic, Molecular and Optical Physics**, v.26, n.24, p. 4845-4860, dez.1993.

[55] LIDE, D. R. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. 73^o ed. Boca Raton: CRC Press Inc., 1992-1993.

[56] BOESTEN, L.; TANAKA, H. Elastic DCS for e+CH₄ collisions, 1.5-100 eV. **Journal of Physics B, Atomic, Molecular and Optical Physics**, v.24, n.4, p.821-832, fev. 1991.

[57] MERZ, R.; LINDER, F. Low-energy electron scattering from hydrocarbons and their perfluorinated derivatives: I. Elastic differential cross section for e-C₂H₆ scattering. **Journal of Physics B, Atomic, Molecular and Optical Physics**, v.31, n.20, p.4663-4687, out.1998.

[58] TANAKA, H. et al. Differential cross sections for elastic scattering of electrons by CH₄ in the energy range of 3 to 20 eV. **Journal of Physics B, Atomic and Molecular Physics**, v.15, n.18, p.3305-3319, set. 1982.

[59] BOESTEN, L. et al. Crossed-beam experiment for the scattering of low energy electrons from CF₄. **Journal of Physics B, Atomic, Molecular and Optical Physics**, v.25, n.7, p.1607-1620, abril 1992.

[60] TANAKA, H. et al. Differential elastic electron scattering cross sections for ethane in the energy range from 2 to 100 eV. **Journal of Physics B, Atomic, Molecular and Optical Physics**, v.21, n.7, p.1255-1263, abril 1988.

[61] BOESTEN, L. et al. Elastic and vibrational excitation cross sections for electron collisions with propane. **Journal of Physics B, Atomic, Molecular and Optical Physics**, v.27, n.9, p.1845-1855, maio 1994.

[62] BEVINGTON, P. R. **Data reduction and analysis for the physical sciences**. New York: McGraw-Hill Book Company, 1969. 336p.

[63] SAKAE, T. et al. Scattering of electrons by CH₄, CF₄ and SF₆ in the 75-700 eV range. **Journal of Physics B, Atomic, Molecular and Optical Physics**, v.22, n.9, p.1385-1394, maio1989.

- [64] DUBOIS, R. D.; RUDD, M. E. Differential cross sections for elastic scattering of electrons from argon, neon, nitrogen and carbon monoxide. **Journal of Physics B, Atomic and Molecular Physics**, v.9, n.15, p.2657-2667, out. 1976.
- [65] BROADFOOT, A. L. et al. Extreme ultraviolet observations from Voyager 1: Encounter with Jupiter. **Science**, v.204, n. 4396, p.979-982, jun.1979.
- [66] MORGAN, W. L. A critical evaluation of low-energy electron impact cross sections for plasma processing modeling. II: Cl₄, SiH₄, and CH₄. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, v.12, n.4, p. 477-493, dez. 1992.
- [67] CURRY, P. J.; NEWELL, W. R.; SMITH, A. C. H. Elastic and inelastic scattering of electrons by methane and ethane. **Journal of Physics B, Atomic, Molecular and Optical Physics**, v.18, n.11, p.2303-2318, jun.1985.
- [68] KANIK, I.; TRAJMAR, S.; NICKEL, J. C. Total electron scattering and electronic state excitations cross sections for O₂, CO, and CH₄. **Journal of Geophysics Research**, v.98, n.E4, p. 7447-7460, 1993.
- [69] MAPSTONE, B.; NEWELL, W. R. Elastic differential electron scattering from CH₄, C₂H₄ and C₂H₆. **Journal of Physics B, Atomic, Molecular and Optical Physics**, v.25, n.2, p.491-506, jan. 1992.
- [70] VUSKOVIC, L.; TRAJMAR, S. Electron impact excitation of methane. **Journal of Chemical Physics**, v.78, n.8, p.4947-4951, abril 1983.
- [71] HOFMANN, D. J. Increase in the stratospheric background sulfuric acid aerosol mass in the past 10 years. **Science**, v.248, n.4958, p.996-1000, maio 1990.
- [72] BINGEMER, H. G. et al. Atmospheric OCS: Evidence for a contribution of anthropogenic sources? **Journal of Geophysics Research**, v.95, n.D12, p.20617-20622, 1990.
- [73] FRIED, A. et al. Measurements of carbonyl sulfide in automotive emissions and an assessment of its importance to the global sulfur cycle. **Journal of Geophysics Research**, v.97, n.D13, p.14621-14634, 1992.
- [74] HINES, M. E.; PELLETIER, R. E.; CRILL, P. M. Emissions of sulfur gases from marine and freshwater wetlands of the Florida everglades: rates and extrapolation using remote sensing. **Journal of Geophysics Research**, v.98, n.D5, p.8991-8999, 1993.

[75] JOHNSON, J. E. et al. Measurements of atmospheric carbonyl sulfide during the NASA chemical instrumentation test and evaluation project: Implications for the global COS budget **Journal of Geophysics Research**, v.98, n.D12, p.23443-23448, 1993.

[76] LYNCH, M. G. et al. Elastic electron scattering by CO₂, OCS, and CS₂ from 0 to 100 eV **Journal of Chemical Physics**, v.71, n.11, p.4249-4254, dez. 1979.

[77] BETTEGA, M. H. F.; LIMA, M. A. P.; FERREIRA, L. G. Elastic scattering of low-energy electrons by OCS molecules. **Australian Journal of Physics**, v.53, n.3, p.399-411, jun. 2000.

[78] SOHN, W. et al. Low-energy electron impact spectroscopy of OCS and CS₂. **Journal of Physics B**, v.20, n.13, p.3217-3236, jul.1987.

[79] SAKAMOTO, Y. et al. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ELECTRON-MOLECULE COLLISIONS AND SWARMS, 1999, Tóquio. **EMS99 - Program and Abstracts**, 1999. p.187-187.

[80] SUEOKA, O. et al. Total and elastic cross-sections for electron and positron scattering from OCS molecule: A comparative study with CO₂. **Journal of Chemical Physics**, v.111, n.1, p.245-252, jul. 1999.

[81] SHYN, T. W.; SHARP, W. E.; CARIGNAN, G. R. Angular distribution of electrons elastically scattered from CO₂. **Physical Review A**, v.17, n.6, p.1855-1861, jun. 1978.

[82] KANIK, I.; MCCOLLUM, D. C.; NICKEL, J. C. Absolute elastic differential scattering cross sections for electron impact on carbon dioxide in the intermediate energy region. **Journal of Physics B, Atomic, Molecular and Optical Physics**, v.22, n.8, p.1225-1230, abril 1989.

[83] REGISTER, D. F.; NISHIMURA, H.; TRAJMAR, S. Elastic-scattering and vibrational-excitation of CO₂ by 4-eV, 10-eV, 20-eV and 50-eV electrons. **Journal of Physics B, Atomic, Molecular and Optical Physics**, v.13, n.8, p.1651-1662, abril 1980.

[84] BROMBERG, J. P. Absolute differential cross sections of elastically scattered electrons. V. O₂ and CO₂ at 500, 400, and 300 eV. **The Journal of Chemical Physics**, v.60, n.5, p.1717-1721, mar. 1974.

- [85] MARINKOVIĆ, B. et al. Differential cross sections for elastic and inelastic scattering of electrons by N₂O in the range from 10 to 80 eV. **Journal of Physics B, Atomic, Molecular and Optical Physics**, v.19, n.15, p.2365-2375, ago.1986.
- [86] NOGUEIRA, J. C. et al., Absolute elastic differential cross sections by N₂O in the range from 200 to 1000 eV. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.1, n.2, p.63-65, maio/ago. 1990.
- [87] KITAJIMA, M. et al. Electron scattering from N₂O: absolute elastic scattering and vibrational excitation. **Journal of Physics B, Atomic, Molecular and Optical Physics**, v.33, n.9, p.1687-1702, maio 2000.
- [88] BOECHAT-ROBERTY, H. M. et al. Absolute differential cross sections for elastic and inelastic electron scattering from N₂O with 1 keV impact energy. **Journal of Physics B, Atomic, Molecular and Optical Physics**, v.33, n.20, p.4525-4534, out. 2000.
- [89] LEE, M.-T. et al. Elastic and absorption cross sections for electron–nitrous oxide collisions. **Physical Review A**, v.65, n.6, p.062702 (1-8), maio 2002.
- [90] MASON, N. J.; NEWELL, W. R. Electron impact dissociation of N₂O. **Journal of Physics B, Atomic, Molecular and Optical Physics**, v.22, n.14, p.2297-2309, jul. 1989.
- [91] KUBO, M. et al., In: International Conference on the Physics of Electronic and Atomic Collisions, XII, 1981, Gatlinburg, **XVI ICPEAC - Abstracts of Contributed Papers**, Gatlinburg, 1981, p. 360-360.
- [92] MOJARRABI, B. et al. Electron collisions with NO: elastic scattering and rovibrational (0 to 1, 2, 3, 4) excitation cross sections. **Journal of Physics B, Atomic, Molecular and Optical Physics**, v.28, n.3, p. 487-504, fev.1995.
- [93] FUJIMOTO, M. M.; LEE, M.-T. Elastic and absorption cross sections for electron-nitric oxide collisions. **Journal of Physics B, Atomic, Molecular and Optical Physics**, v.33, n.21, p.4759-4768, nov. 2000.
- [94] TAKAGI, T. et al. Elastic scattering and vibrational excitation cross sections for electron collisions with C₂F₆. **Journal of Physics B, Atomic, Molecular and Optical Physics**, v.27, n.21, p.5389-5404, nov. 1994.
- [95] VARELLA, M. T. N. et al. Low-energy electron scattering by CH₃F, CH₂F₂, CHF₃, and CF₄. **Physical Review A**, v.65, p.022702 (1-17), jan. 2002.

[96] MORGAN, W. L. et al. Electron cross section set for CHF₃. **Journal of Applied Physics**, v.90, n.4, p.2009-2016, ago. 2001.

[97] IGA, I. et al. Electron impact ionization of CHF₃. **International Journal of Mass Spectrometry**, v.208, n.1-3, p.159-167, jul. 2001.

[98] COX, H. L.; BONHAM, R. A. Elastic electron scattering amplitudes for neutral atoms calculated using the partial wave method at 10, 40, 70, and 100 kV for $Z = 1$ to $Z = 54$. **Journal of Chemical Physics**, v.47, n.8, p.2599-2608, out. 1967.

APENDICE A - O Modelo dos Átomos Independentes

O modelo dos átomos independentes (MAI) é uma das aproximações teóricas mais antigas utilizada para a descrição do espalhamento de elétrons por moléculas e tem sido discutido em detalhes em diversos trabalhos na literatura¹. Portanto daremos apenas uma descrição sucinta do modelo e do método de cálculo utilizado no presente trabalho.

O modelo considera a molécula como sendo formada por um conjunto de átomos neutros esfericamente simétricos ocupando um arranjo geométrico rígido definido pela geometria molecular. O potencial de interação entre a molécula e o elétron incidente é considerado como uma soma dos potenciais de interação de cada átomo com o elétron incidente sendo calculado em relação ao centro de massa do sistema:

$$V(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N V_j(\vec{r} - \vec{r}_j) \quad (\text{A.1})$$

onde V_j é o potencial de interação do j-ésimo átomo com o elétron incidente, \vec{r}_j é o vetor posição do j-ésimo núcleo, \vec{r} é a posição do elétron incidente em relação ao centro de massa e N é o número de átomos que compõem a molécula.

Portanto, cada átomo constituinte da molécula é considerado como um centro espalhador independente dos demais. Dessa forma, desprezando efeitos de espalhamentos múltiplos, ou seja, o espalhamento do elétron por mais de um átomo da molécula, pode-se escrever a amplitude da onda espalhada pela molécula como uma soma das amplitudes espalhadas por cada átomo individualmente. Portanto, esse modelo assume que qualquer redistribuição dos elétrons atômicos em virtude da ligação química entre os átomos da molécula é desprezível. Em virtude da aproximação de núcleos fixos tem-se que efeitos de vibração da molécula também são desprezados. Essas aproximações têm se mostradas válidas para a descrição da SCDE para a região de energias altas e intermediárias do elétron incidente. Particularmente para a região de altas energias (tipicamente de 40 keV) o MAI foi bastante utilizado no passado no tratamento de dados de SCDE relativas para a determinação de distâncias interatômicas.

Baseado nas aproximações acima se pode expressar a SCD média sobre todas as orientações moleculares como:

$$\frac{d\sigma}{d\theta} = \sum_{i=1}^N |f_i(\theta)|^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_i^*(\theta) f_j(\theta) \cos(\eta_i - \eta_j) \frac{\text{sen}(sr_{ij})}{sr_{ij}} \quad (\text{A.2})$$

onde:

$$s = |\vec{k}_i - \vec{k}_f| = 2k \text{sen} \frac{\theta}{2} \quad (\text{A.3})$$

é o vetor transferência de momento, sendo \vec{k}_i e \vec{k}_f os vetores de onda do elétron incidente e espalhado respectivamente e:

$$\eta_i = \text{arctg} \frac{\text{Im}|f_i(\theta)|}{\text{Re}|f_i(\theta)|} \quad (\text{A.4})$$

O primeiro termo da expressão A.2 descreve a contribuição devida ao espalhamento atômico enquanto o segundo termo descreve a contribuição devido à interferência entre as ondas espalhadas pelos diferentes sítios da molécula.

No presente estudo as SCDE foram determinadas pela expressão A.2 após a obtenção das amplitudes de espalhamento calculadas através do formalismo de expansão em ondas parciais onde:

$$f(\theta, k) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)(S_l(k) - 1) P_l(\cos \theta) \quad (\text{A.5})$$

Nessa expressão $S_l(k)$ é a matriz de espalhamento que é obtida resolvendo a equação radial:

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + k^2 - 2V(\vec{r}) - \frac{l(l+1)}{r} \right) u_l(\vec{r}) = 0 \quad (\text{A.6})$$

com condições de contorno assintóticas:

$$u_l(\vec{r})_{r \rightarrow \infty} \approx kr [j_l(kr) - in_l(kr)] + S_l kr [j_l(kr) + in_l(kr)] \quad (\text{A.7})$$

onde $j_l(kr)$ e $n_l(kr)$ são as funções esféricas de Bessel e Neumann respectivamente.

Para a aplicação da expressão A.5 a somatória foi estendida até um valor de $l_{máx}=70$. Esse valor foi suficiente para a obtenção de soluções convergentes da equação A.6. A contribuição de ondas parciais para $l > l_{máx}$ foi desprezada.

Para a descrição do potencial de interação elétron-átomo utilizou-se apenas um potencial estático dado pela expressão analítica de Cox e Bonham⁹⁸:

$$V_{est}(\vec{r}) = -\frac{Z}{r} \sum_i \gamma_i \exp(-\lambda_i r) \quad (\text{A.8})$$

onde γ_i e λ_i são tabulados⁹⁸. Demais termos para a descrição do alvo tais como efeitos de troca, polarização da nuvem eletrônica do alvo e efeitos de absorção foram desprezados.